

UNTERSUCHUNG DES SYSTEMS
PALLADIUM-WASSERSTOFF MIT HILFE
DER THERMISCHEN DESORPTION

von
Helmut Betz
aus
Bamberg



Digitized by the Internet Archive
in 2026

UNTERSUCHUNG DES SYSTEMS PALLADIUM-WASSERSTOFF MIT HILFE DER THERMISCHEN DESORPTION

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades



vorgelegt

von

Helmut Betz

aus

Bamberg

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen
Fachbereichen der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung:

8.3.1977

Vorsitzender der Promotionskommission:

Professor Dr. E. Schweizer

Erstberichterstatter:

Professor Dr. G. Wedler

Zweitberichterstatter:

Privatdozent Dr.

P. Wißmann

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit
von April 1973 bis Oktober 1976 im Institut
für Physikalische und Theoretische Chemie
Lehrstuhl für Physikalische Chemie II
der Universität Erlangen-Nürnberg unter
Anleitung von Herrn Professor Dr. G. Wedler
ausgeführt.

Herrn Professor Dr. G. Wedler
danke ich für die Anregung zu dieser
Arbeit, für seine wertvollen Ratschläge
bei der experimentellen Durchführung
und seine Bemühungen bei der Deutung
der Ergebnisse.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. <u>Einleitung</u>	1
2. <u>Experimenteller Teil</u>	3
2.1 Versuchsaufbau	3
2.1.1 Die Ultrahochvakuumapparatur	3
2.1.2 Die Meßzelle	6
2.1.3 Die Temperaturmessung	6
2.1.4 Die Heizvorrichtung	6
2.1.5 Die Temperaturregelung	6
2.1.5.1 Das Temperatursteuergerät	6
2.1.5.2 Der Regelvorgang	8
2.1.6 Die Widerstandsmessung	9
2.1.7 Die Druckmessung	9
2.2 Versuchsdurchführung	9
2.2.1 Erzeugen des Ultrahochvakuums	9
2.2.2 Aufdampfen und Tempern der Filme	10
2.2.3 Die Gaszugaben	11
2.2.4 Aufnahme der Desorptionsspektren	12
2.2.5 Bestimmung der Schichtdicke	14
3. <u>Meßergebnisse und Diskussion</u>	14
3.1 Messungen bei 273 K und 285 K	14
3.1.1 Vergleich verschiedener Adsorptionsversuche bei 273 K und 285 K	14
3.1.2 Desorptionsspektren bei 273 K	20
3.2 Messungen bei 77 K	32
3.2.1 Vergleich verschiedener Adsorptionsversuche bei 77 K	32
3.2.2 Desorptionsspektren bei 77 K in Abhängigkeit von der Belegung im Bereich des Oberflächeneffektes	40

	Seite
3.2.3	Desorptionsspektren bei 77 K unter Einschluß
	43
3.2.4	Desorptionsspektren in Abhängigkeit von der
	Aufheizgeschwindigkeit
	47
3.2.5	Versuch einer quantitativen Auswertung der
	Desorptionsspektren
	54
3.2.5.1	Versuch einer Berechnung nach einer Kinetik
	erster Ordnung
	54
4.	<u>Zusammenfassung</u>
	62

Literaturverzeichnis

- 1) F.A. Lewis; The Palladium Hydrogen System, Acad. Press, London (1967)
- 2) G.M. Nace; J.G. Aston; J. Amer. Chem. Soc. 79 (1957)
- 3) L.J. Gillespie; H.A. Ambrose; J. phys. Chem. 35 (1931)
- 4) J.F. Lynch; T.B. Flanagan; Faraday Trans. I 70 (1974) 814
- 5) J.C. Barton; F.A. Lewis; Talanta 10 (1963) 237
- 6) T.B. Flanagan; F.A. Lewis; J. electrochem. Soc. 108 (1961) 473
- 7) A.J. Maeland; T.R.P. Gibb; J. phys. Chem. 65 (1961) 1270
- 8) P.C. Aben; W.G. Burgers; Trans. Faraday Soc. 58 (1962) 1989
- 9) T.B. Flanagan; F.A. Lewis; Z. phys. Chem. (NF) 27 (1961)
- 10) J.C. Barton; F.A. Lewis; Z. phys. Chem. (NF) 33 (1962)
- 11) J.P. Burger; D.S. Mac Lachlan; R. Mailfert; B. Souffaché; Solid State Commun. 17 (1975) 277
- 12) H. Frieske; E. Wicke; Ber. Bunsenges. phys. Chemie, 77, 1 (1973) 48
- 13) P. Brill; J. Voigtländer; Zeitschrift Naturforschung 24 a (1969) 1
- 14) D.E. Eastman; J.K. Cashion; A.C. Switendiek; Physikal. Rev. Letters (1971) 35
- 15) J.F. Janak; D.E. Eastman; A.R. Williams; Solid State Commun 8 (1970) 217
- 16) R.C. Vehse; E.T. Arakawa, M.W. Williams; Phys. Rev. B 1 (1970) 517
- 17) G. Bohmholdt; E. Wicke; Z. phys. Chemie (NF) 56 (1967) 133
- 18) G. Hollek; E. Wicke; Z. phys. Chemie (NF) 56 (1967) 155
- 19) B. Bonn; E. Gaus; G. Sicking; E. Wicke; Ber. Bunsenges. Phys. Chemie 76 (1972) 1213
- 20) W. Auer; H.J. Grabke; Ber. Bunsenges. Phys. Chemie 78 (1974) 58
- 21) R.V. Bucur; V. Mecea; T.B. Flanagan im Druck.
Siehe auch R.B. Bucur, T.B. Flanagan; Zeitschrift physikalische Chemie (NF) 88 (1974) 225.
- 22) D.A. Papaconstantopoulos and B.M. Klein; Phys. Review Letters, 35 Volume 2 (1975) 110

- 23) H. Conrad; G. Ertl; E.E. Latta; Surf. Science, 41 (1974) 435
- 24) A.W. Aldag; L.D. Schmidt; J. Catalysis 22 (1971) 260
- 25) L.V. Babenkova; N.M. Popova; V.K. Solnyshkova; Doklady Akademii Nauk S.S.S.R. 210 (1973) 888
- 26) G. Wedler; H. Strothenk; Z. phys. Chem. N.F. 48 (1966) 86
- 27) T. Yamashina; Journal of Catalysis, Volume 26 3 (1972) 484
- 28) Fa. Rolf Müller, Hamburg, Thermo-Elektrische Produkte 1975
- 29) Pressler: Einführung in die Regelungstechnik
- 30) Manual zum Temperaturreglergerät 400 der Firma Netsch Gerätebau GmbH., Selb
- 31) D. Alpert, Journal of Applied Physics 24 (1953) 860
- 32) G.H. Baiulescu; A.F. Dânet; M. Papagheorghe; Ann. Univ. Bucuresti; Chim. 19 (1970) 107
- 33) Manfred Ritter; Dissertation. Erlangen 1976
- 34) G. Schumicki; Diplomarbeit; T.H. Hannover 1959
- 35) G. Schumicki; Dissertation. T.H. Hannover 1962
- 36) P. Löchner; in Vorbereitung
- 37) G. Wedler; Adsorption. Verlag Chemie (1970) 43
- 38) Hayward & Trapnell; London Butterworths, (1964) 166
- 39) H. Papp; Dissertation. Erlangen 1972
- 40) E. Fromm; Surface Sci. 52 (1975) 401 (NF)
Mechanism of Chemisorption and Interface Penetration of reactive Systems at low Temperatures.
- 41) F.M. Lord and J.S. Kittelberger; Surface Sci. 43 (1974) 173-182
- 42) Experimental Methods in Catalytic Research
Academie Press, New York and London 1968
- 43) Miloš Smutek et al.; Advances in Catalysis; 24 (1975) 343
- 44) H. Pétermann; Progress in Surface Science. Volume 3. Pergamon Press
- 45) P.A. Redhead; Vacuum 12 (1962) 203
- 46) G. Carter; Vacuum 12 (1962) 245
- 47) J. Lapujoulade and K.S. Neil; Surface Sci. 35 (1973) 288

- 48) J.J. Stephan; Dissertation, Leiden 1975.
Interaction of Gases with Alloy Surfaces.
- 49) C. Benndorf; F. Thieme; Zeitschrift phys. Chemie (NF) 87 (1973) 40
- 50) G. Ehrlich; Journal of Applied Physics, Vol. 12, 1 (1961) 4
- 51) Beeck, O. Discuss. Faraday Soc. 8 118 (1950)
- 52) G.H. Nernst und E. Wicke; Ber. Bunsenges. für Phys. Chemie,
68, 3 (1964) 224.

1. Einleitung

Es existiert zwar eine große Zahl von Arbeiten (1) über das Palladium-Wasserstoff-System, aber im Gegensatz zum Nickel-Wasserstoff-System liegen nur sehr wenige Veröffentlichungen über Desorptionsspektren vor; sicherlich wegen der experimentellen Schwierigkeiten, die durch die Existenz der Volumenphase im Palladium-Wasserstoff-System verursacht werden.

Seit langer Zeit kennt man das H/Pd -Verhältnis des im Volumen des Palladiums gelösten Wasserstoffs als Funktion von Druck und Temperatur. Unterhalb der kritischen Temperatur existieren zwei Phasen, die α - und die β -Volumenphase. Bisher sind kalorimetrische Messungen (1.2.3.4), Potentialmessungen (5.6), kristallographische Untersuchungen (7.8), Messungen des elektrischen Widerstandes (9.10.11) durchgeführt und die magnetische Suszeptibilität (12.13), die Photoemission (14.15.16), die Diffusion (17.18.19), die Kinetik der Wasserstoffabsorption (20.21) und die Supraleitung (22) untersucht worden.

Durch die heutige Ultrahochvakuumtechnik (UHV) ist es möglich geworden, durch die Adsorption von Wasserstoff an der Oberfläche des Palladiums detaillierte Untersuchungen durchzuführen und damit eine Trennung zwischen Oberflächen- und Volumeneffekten zu erreichen.

Das Ziel dieser Arbeit ist es nun, die Anzahl der Zustände des Wasserstoffs am Palladium und deren Zuordnung zu Adsorptions- bzw. Absorptionsphasen mit Hilfe von Desorptionsspektren zu ermitteln, sowie Desorptionswärmen zu berechnen.

Die bisherigen Ergebnisse bezüglich der Desorptionsspektren am Palladium-Wasserstoff-System sind noch sehr widersprüchlich (23.24.25). Die vorliegende Arbeit soll zur Klärung dieses Sachverhaltes beitragen.

An im UHV aufgedampften und definiert belegten Pd-Filmen sind deshalb bei 273 K und bei 77 K folgende Größen gemessen worden:

- a) Filmwiderstand und Druckmessungen bei 77 K, 273 K und 285 K,
- b) Desorptionsspektren im Bereich des Oberflächeneffektes bei 273 K,
- c) Desorptionsspektren im Bereich des Oberflächeneffektes bei 77 K,
- d) Desorptionsspektren bei 77 K unter Einschluß des Volumeneffektes,
- e) Desorptionsspektren bei unterschiedlicher Aufheizgeschwindigkeit,
- f) Versuch der Berechnung von Adsorptions- und Absorptionswärmen aus e).

2. Experimenteller Teil

2.1 Versuchsaufbau

2.1.1 Die Ultrahochvakuumapparatur

Zur Herstellung der Pd-Filme benötigt man ein UHV mit Drücken von 1 bis 2×10^{-10} Torr, wie es mit dem in Abb. 1 im Blockdiagramm dargestellten UHV-Pumpstand erreicht werden kann. Der Pumpstand ist bis auf den Vorvakuumteil (I) ohne Hahn und Schliffverbindungen in Ganzglasbauweise aus Duranglas 50 hergestellt. Die Hochvakuumteile II und III können bis etwa 650 K ausgeheizt werden.

Der Vorvakuumteil besteht aus einer Ölrotationspumpe, einer Quecksilberdiffusionspumpe, die während des Versuchs gegen den Druck im Vorvakuumkolben arbeitet, und den dazugehörigen Ventilen und Hähnen.

Der Hochvakuumteil besteht aus dem Gasdosierteil II und dem Meß- und Analysenteil III. Aus dem Gasvorratskolben KH_2 läßt sich über ein heizbares Pd-Röhrchen Wasserstoff in das Pipettensystem V_7-V_3 und die Gaszugabekolben K_2 und K_1 einschleusen bei geschlossenem V_3 und VK_2 . Der Druck wird mit dem McLeod-Manometer McL_1 gemessen. Die Kühlfallen F_1 und F_2 halten den Teil mit der Meßzelle und dem Ionisationsmanometer IM_1 quecksilberdampffrei. Das Kugelschliffventil V_{01} verhindert das Eindringen des Quecksilberdampfes in den Meßteil während des Ausheizens der Kühlfallen F_1 und F_2 . Der Kolben GV dient zur Aufnahme von Gasen, die aus der Meßzelle über das Massenfilter AMP_3 abgepumpt werden. Der Druck in diesem Kolben kann sowohl mit dem Manometer McL_2 , dem Ionisationsmanometer IM_3 als auch mit dem Piranimanometer Pir_1 (26.27) gemessen werden. Die übrigen Teile der Apparatur dienen speziellen Arbeitsgängen und werden im Zusammenhang damit erläutert.

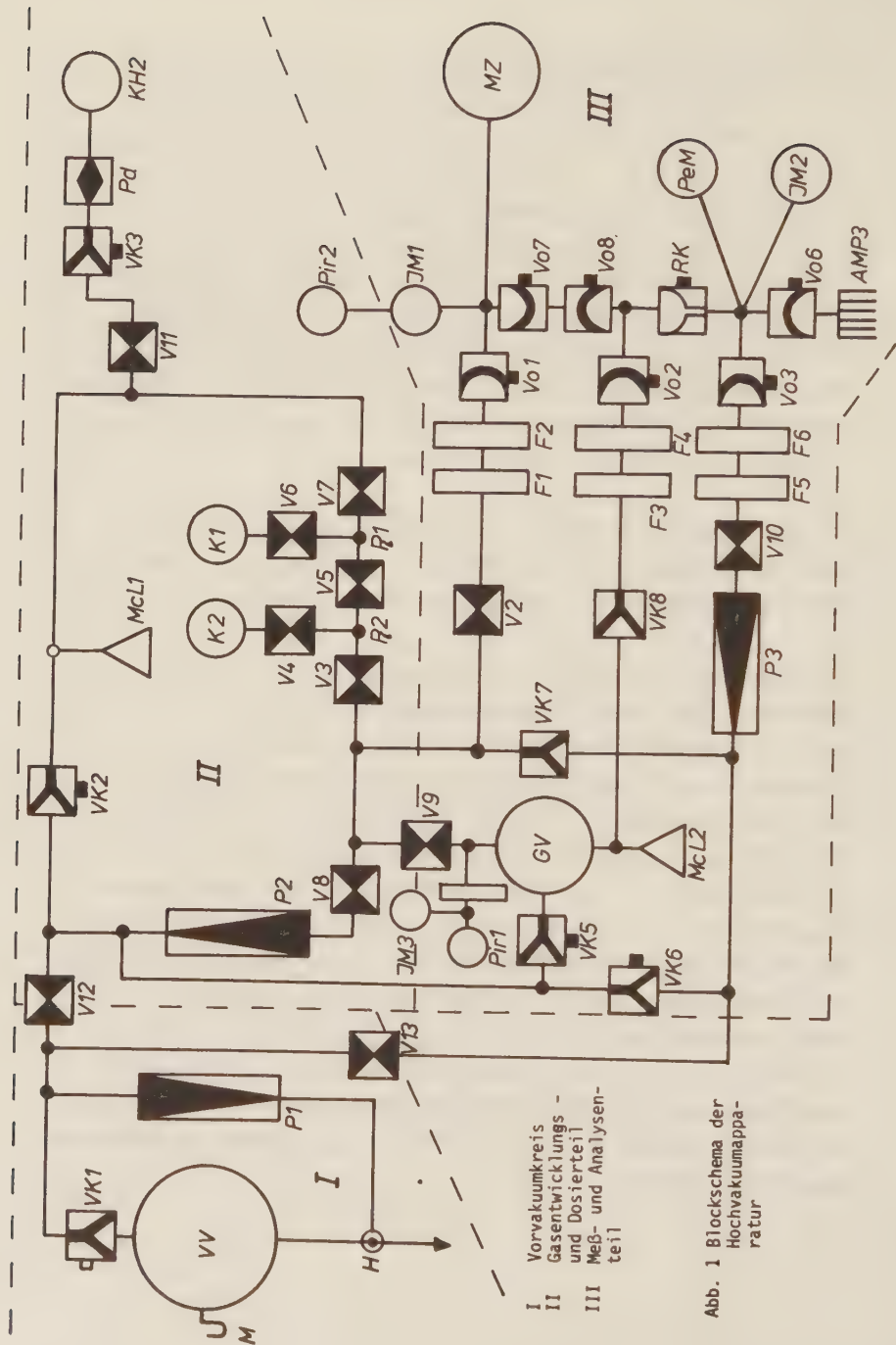


Abb. 1 Blockscha der Hochvakuumapparat

Zeichenerklärung zum Blockschemata der Ultrahochvakuumapparatur

I	Vorvakuumteil
II und III	Hochvakuumteil
MZ	Meßzelle
VK	Quecksilbergedichtetes Glockenventil
VO _x	Kugelschliffventil
V	Quecksilberstandventil
M	U-Manometer
McL	McLeod-Manometer
IM	Ionisationsmanometer
Pir	Piranimanometer
GV	Gasvorratskolben
KH ₂	Einfüllkolben für Wasserstoffzugaben
VV	Vorvakuumkolben
PeM	Penningmanometer
AMP ₃	Massenfilter
P	Quecksilberdiffusionspumpe
H	Hahndreieck
K	Gaszugabekolben
Pd	heizbares Palladiumröhrchen

2.1.2 Die Meßzelle

Die Meßzelle ist in Abb. 2 im Schnitt dargestellt. Sie besteht aus einem 0,5-Liter-Kolben. Zwei Pole einer Wolfram-Glas-Durchführung dienen als Stromzuführungen für die Pd-Wendel-W. (Palladiumdraht 0,02"Ø+). Zwei Wolframdurchführungen an den Seiten des Zellenhalses dienen als Zuleitungen für die Pt-Ringfolien PtF zur Messung des Filmwiderstandes.

2.1.3 Die Temperaturmessung

In die Wand des Glaskolbens (siehe Abb. 2) sind an drei Stellen Eisen/Konstantan-Thermoelemente eingeschmolzen, die hintereinander geschaltet werden. Sie dienen als Istwertgeber für den Temperaturregler, mit dem eine lineare Aufheizgeschwindigkeit vorgegeben wird.

2.1.4 Die Heizvorrichtung

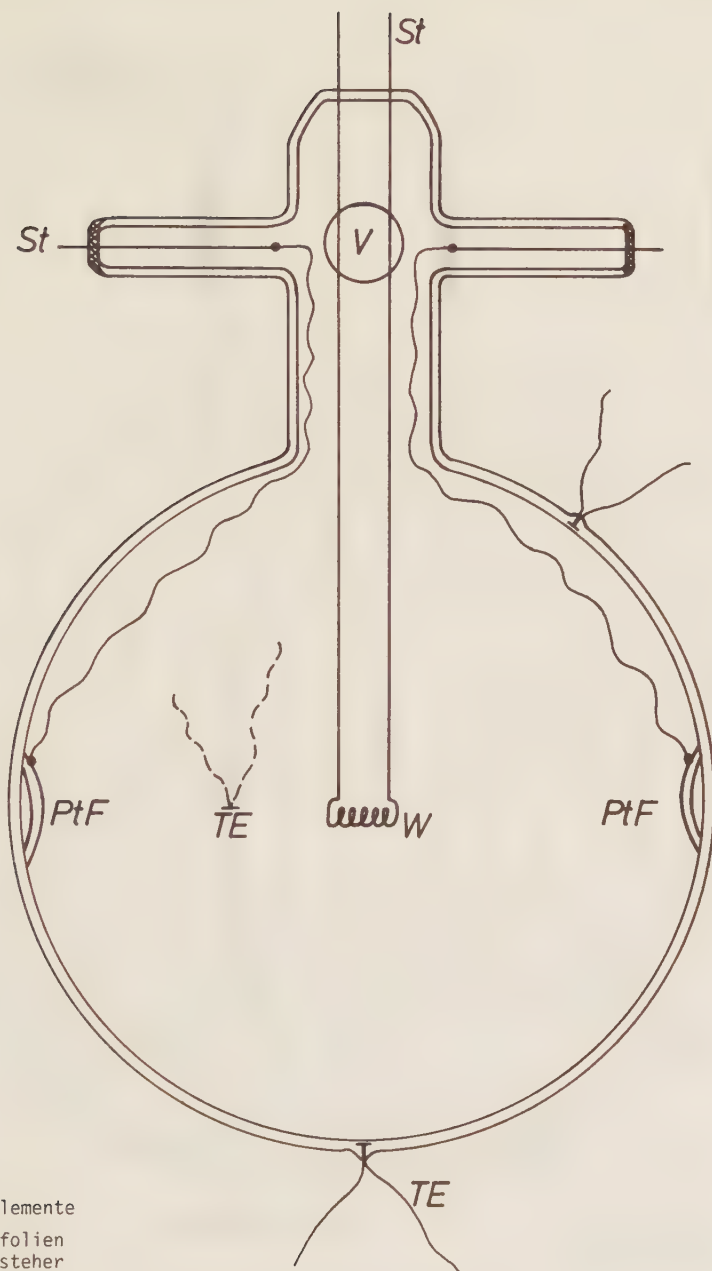
Ein kugelförmiger Ofen aus Kupferblech, der aufklappbar ist und die Meßzelle in einem Zentimeter Abstand umgibt, dient als Heizquelle für die Meßzelle. Auf diesem Kupferblech sind Heizleiter der Firma Mueller Hamburg (28) aufgebracht, die über die Leistungseinheit des Temperatursteuengerätes geregelt werden. Die Heizvorrichtung für die Meßzelle ist in Abb. 3 dargestellt.

2.1.5 Die Temperaturregelung

2.1.5.1 Das Temperatursteuengerät

Das Temperatursteuersystem (Firma Netzsch, Gerätebau GmbH, Selb) besteht aus zwei Geräten, dem vollelektronischen Steuergerät, das als

+) Firma Materials Research Corporation (N. Y.)



W: Wendel
 TE: Thermoelemente
 PtF: Platinfolien
 St: Wolframsteher
 V: zum Vakuum

Abb. 2 Meßzelle

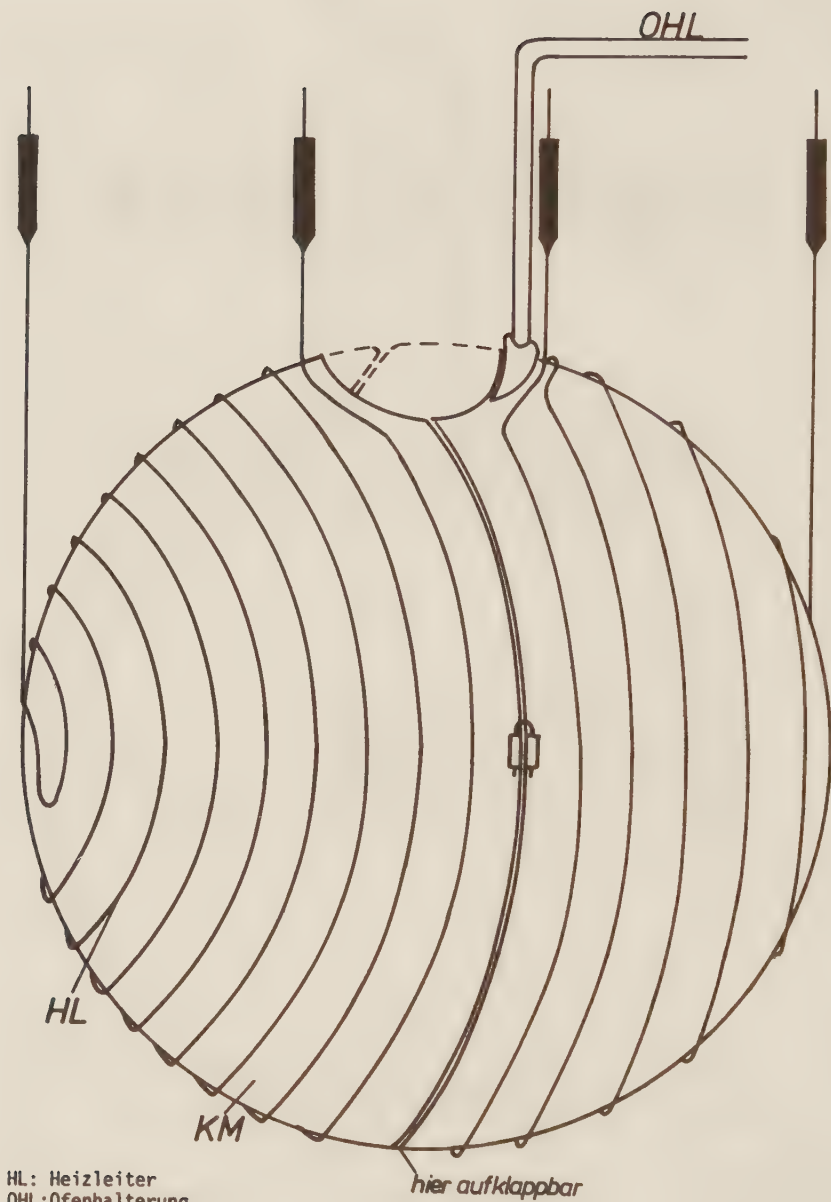


Abb. 3 Heizvorrichtung

Proportional-Integralregler PI ausgelegt ist (29), und die Realisierung sehr komplexer Temperaturprogramme ermöglicht (30), und der Leistungseinheit, mit der eine maximal mögliche Ausgangsleistung von 3,5 kVA erreicht werden kann.

2.1.5.2 Der Regelvorgang

Der Regler selbst kann sowohl als Proportional-P-Regler als auch als Proportional-Integral-Regler PI benutzt werden. Im Verlauf dieser Arbeit wird er als PI-Regler verwendet. Während der Durchführung einer Desorption muß die Verstärkung "Xp" wie auch die Nachstellzeit "Tn" des Reglers verändert werden, um eine lineare Temperatur-Zeit-Kurve zu gewährleisten. Während des ganzen Aufheizvorganges bleibt die Meßzelle mit Ofen zwar außerhalb des flüssigen Stickstoffs, aber tief innerhalb des Dewargefäßes, um den Aufheizeffekt durch die umgebende Raumtemperatur so gering wie möglich zu halten.

Zusätzlich zur Heizanordnung wird mit Hilfe von Preßluft flüssiger Stickstoff, der sich am Boden des Dewargefäßes befindet, verdampft, so daß auf diese Weise ein eventuelles Durchgehen der Temperatur verhindert werden kann.

Dies setzt natürlich den gewählten Aufheizgeschwindigkeiten nach unten und nach oben eine Grenze, gegeben durch die immer noch stattfindende Wärmezufuhr aus der Umgebung einerseits und durch die maximale Ausgangsleistung der Leistungseinheit. Weiter ist hier noch zu berücksichtigen, daß die anwendbare Ausgangsleistung nach oben hin auch experimentell begrenzt ist, da eine stärkere Ausgangsleistung sich im unteren Temperaturbereich durch Instabilität in der linearen Temperatur-Zeit-Kurve bemerkbar macht.

2.1.6 Die Widerstandsmessung

Der Widerstand der aufgedampften Palladium-Filme wird zwischen den Platinringfolien PtF in der Meßzelle (siehe Abb. 2) nach einem Vergleichsverfahren bestimmt. Dazu wird eine Wheatstone-Brücke der Firma Wolf in symmetrischer Schaltung verwendet. Die Brückenspannung wird einem 2-V-Akku entnommen. Durch einen Vorwiderstand wird sichergestellt, daß der durch den Film fließende Strom 0,1 mA nicht übersteigt. Als Registriereinrichtung für den Brückenabgleich dient ein Kompensationsschreiber der Firma Kipp & Zonen.

2.1.7 Die Druckmessung

Die Druckmessung wird entweder mit Ionisationsmanometern vom Typ Bayard-Alpert (31) oder selbstgebaute Piranimanometern (26) als Gesamtdruckmessung oder mit Hilfe eines Quadrupol-Massenspektrometers (AMP III der Firma Atlas, Bremen) als Partialdruckmessung durchgeführt.

2.2 Versuchsdurchführung

2.2.1 Erzeugen des Ultrahochvakuaums

Das erforderliche UHV wird durch Evakuieren der Apparatur bei 650 K bis 680 K erreicht. Wichtig ist, daß alle Metallteile der Ionisationsmanometerröhren wie auch Aufdampfwendel W mehrmals durch Glühen gereinigt werden; das gleiche gilt für das Quadrupol-Massenspektrometer (AMP III).

Die Apparatur kann sowohl mit als auch ohne Massenfiter ausgeheizt werden. Das Massenfiter muß mindestens vier Tage und vier Nächte ausgeheizt werden, um einen Druck $< 1 \times 10^{-9}$ Torr zu erreichen, wobei in diesem Fall die Kühlfallen F₅, F₃ und F₁ eingekühlt sein

müssen. Wenn die Kühlfallen bei heißer Apparatur und heißem Massenfiter ausgeheizt werden sollen, so ist sicherzustellen, daß das Massenfiter mit mindestens einer eingekühlten Kühlfalle verbunden bleibt. Das erreicht man, wenn man F_5 und F_1 ausheizt bei geschlossenem V_{03} , V_{01} , V_{08} und V_{K8} und eingekühlter F_3 bei offenem V_{02} , oder F_3 ausheizt bei geschlossenem V_{02} , V_{08} mit offenem V_{K8} , V_{01} , V_{03} und eingekühlten F_5 und F_1 .

Bei neueingesetzter Pd-Wendel muß zunächst ein Vorfilm abgedampft werden (Druck möglichst $< 5 \times 10^{-10}$), um die Pd-Wendel zu reinigen. Nach Herauslösen des Vorfilms wird erneut evakuiert und ausgeheizt.

Liegt bei heißer Apparatur ein Druck von ca. 3×10^{-7} Torr vor, so erhält man beim Abkühlen sicher einen Druck von 2×10^{-10} Torr. Der bei geschlossenen Ventilen mit dem IM_1 (0,1 mA-Emission) gemessene Druck bleibt über mehrere Stunden erhalten. Man hat dabei jedoch darauf zu achten, daß die Pd-Wendel W in diesem Druckbereich gerade noch nicht glüht (Iwca 2,9 A), um Abdampfen zu verhindern.

2.2.2 Aufdampfen und Tempern der Filme

Bevor ein Film aufgedampft wird, muß der Meßteil der Apparatur bei Zimmertemperatur und beheizter Pd-Wendel W einen Druck $< 3 \times 10^{-10}$ Torr aufweisen.

Nachdem die Zelle mit flüssigem Stickstoff eingekühlt ist, erhöht man den Strom durch die Pd-Wendel, bis Palladium zu verdampfen beginnt.

Das Aufwachsen des Filmes wird über ein Röhrenvoltmeter RV 20 (Firma Grundig) und eine Einknopfmeßbrücke (Firma Siemens) verfolgt.

Die Aufdampfgeschwindigkeit beträgt in allen Fällen ungefähr $30 \text{ \AA}/\text{min}$. Es werden Schichtdicken von $40 \text{ \AA}$ bis $200 \text{ \AA}$ verwendet.

Nach dem Aufdampfen wird die Meßzelle entkühlt und der dabei auftretende Druckstoß registriert. Bleibt dieser im Bereich kleiner 1×10^{-9} Torr, so kann angenommen werden, daß die Filme sauber sind. Mit der um die Meßzelle gelegten Heizvorrichtung wird nun der Film auf 373 K gebracht und eine Stunde lang getempert. Nach einem kurzzeitigen Druckstoß bis auf Werte um 5×10^{-9} Torr sinkt der Druck schon während des Temperns wieder auf Werte unter 1×10^{-9} Torr ab. Nach Absenken der Filmtemperatur nach dem Tempern ergibt sich ein Druck wie vor dem Aufheizen.

2.2.3 Die Gaszugaben

Die Gaszugaben werden mit den Pipetten P_1 (V_5 - V_7) und P_2 (V_3 - V_5) und P_3 gleich P_1 und P_2 (V_3 - V_7) ausgeführt. Bei der Untersuchung der Adsorption werden diese aus den Zugabekolben K_1 und K_2 mit Drücken von 4 bis 6×10^{-2} Torr gefüllt, bei der Untersuchung der Absorption jedoch mit Drücken im Bereich von 3 bis 4×10^{-1} Torr. Das Ausmaß der Belegung der Filme richtet sich nach dem Meßprogramm. Maximal werden Belegungen bis zum Gleichgewichtsdruck von 5 bis 7×10^{-4} Torr mit Wasserstoff vorgenommen.

Bei jedem Belegungsschritt wurde während der Zugabe die Kinetik der Ad- bzw. Absorption mit Hilfe der Widerstandsänderung aufgenommen (Papiervorschub $500 \text{ mm}/\text{min}$) und der Filmwiderstand durch Abgleich bestimmt, sowie der in Stickstoffäquivalenten gemessene Druck in der Gasphase abgelesen. Nach der letzten Zugabe wurde die überstehende Gasphase abgepumpt und dabei die Änderung des Filmwiderstandes beobachtet.

2.2.4 Aufnahme der Desorptionsspektren

Nach Belegen des Filmes und Abpumpen der überstehenden Gasphase werden die Desorptionsspektren bei vorgegebener linearer Aufheizgeschwindigkeit aufgenommen. Gleichzeitig mit der Druckmessung am IM₁ (0,1 mA Emission) wird der Temperaturverlauf über die Zeit auf einem Zweikanalschreiber der Firma Kipp & Zonen aufgezeichnet, wobei der Kanal für die Temperaturentwicklung mit Nullpunktverschiebung ausgestattet ist, und somit der Wechsel im Vorzeichen der Thermospannung beim Durchgang durch die Temperatur der Vergleichslötstelle umgangen werden kann.

Abb. 4 zeigt eine typische Temperatur-Zeit-Kurve, wie sie bei den Versuchen gemessen wird. Man erkennt, daß im Temperaturbereich von ~ 120 K bis ~ 500 K die Linearität gut gewahrt ist.

Die desorbierten Gasmengen werden über das Massenfilter AMP₃ auf dem Wege über P₃ bei geschlossenem V₂, V₁₃, V₈, V₃, V_{K8}, V₀₁, V₀₂, V_{K6}, V_{K5} und offenem V₀₈, V₀₇, RK, V₀₆, V₀₃, V_{K7} und V₁₀ und V₉ in den Gasvorratskolben GV gepumpt und gleichzeitig bezüglich Verunreinigungen und eventuellen Reaktionsprodukten analysiert. Die kontinuierliche Anzeige der Zusammensetzung der Gasphase erfolgt über einen Oszillografen. Mit einer automatischen Registriereinrichtung der Firma Robot lassen sich bis zu 60 photographische Aufnahmen in der Minute von den sich ändernden Massenspektren machen. Bei Aufheizgeschwindigkeiten zwischen 14 und 37 K min^{-1} entspricht das einer vollständigen Gasanalyse im Abstand von etwa $0,25$ bis $0,65$ K. Normalerweise werden Gasanalysen im Abstand von 10 K aufgenommen.

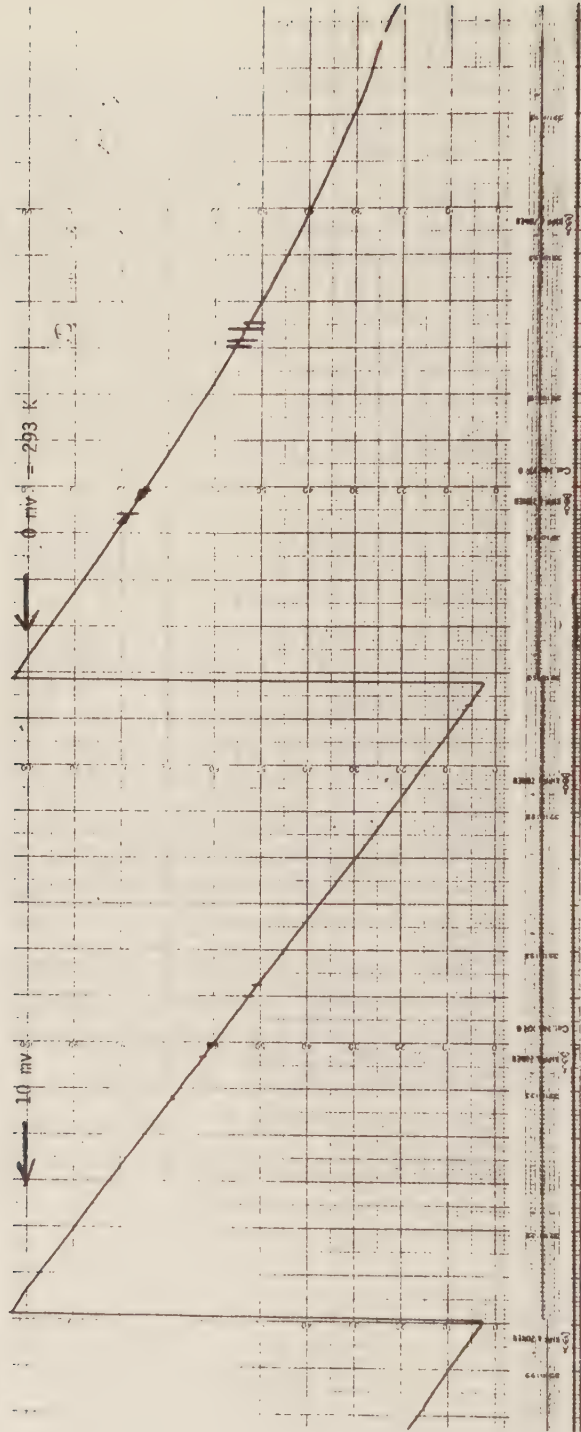


Abb. 4 Lineare Temperatur- Zeitkurve. Papiervorschub 50 mm/min.
Vollausschlag entspricht 10 mV.

2.2.5 Bestimmung der Schichtdicke

Die Palladiummenge der Filme wird folgendermaßen bestimmt. Der Pd-Film wird mit etwas Königswasser herausgelöst und dann eingedampft, so lange, bis kein NO_2 mehr auftritt. Mit konzentrierter Salzsäure wird die Lösung bis fast zur Trockene eingedampft, in einem Meßkolben mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt und dann das Palladium nach einem Verfahren von G. H. Baiulescu, A. F. Dănet und M. Papa Gheorghe (32) bestimmt.

Als Reagens dient 0,5 % Kongorot in Wasser und ein Boratpuffer ($\text{pH} = 9,24$). Die Lösung wird 20 Minuten in einem Wasserbad auf $80-90^\circ\text{C}$ gehalten, abkühlen lassen und bei Raumtemperatur bei 610 nm mit einem Beckman-Photometer ausgemessen. Die Methode erlaubt es, Pd (II) in Gegenwart von Pt (IV) im Verhältnis 1:24 mit Kongorot zu bestimmen.

3. Meßergebnisse und Diskussion

3.1 Messungen bei 273 K und 285 K

3.1.1 Vergleich verschiedener Adsorptionsversuche bei 273 K und 285 K

Frühere Untersuchungen über die relativen Widerstandsänderungen bei der Adsorption von Wasserstoff an Palladiumfilmen sind in hohem Maße reproduzierbar, wenn die Vakuumbedingungen sowie die Aufdampfbedingungen die gleichen sind (33, 34, 35). Trägt man die gemessene Widerstandsänderung in Abhängigkeit von der Belegung auf, so erhält man eine Kurve mit einem Maximum und einem Minimum.

Nach Ritter (33) und Schumicki (34, 35) entspricht die Belegung am Widerstandsmaximum der halben monomolekularen Belegung und die Belegung am Minimum der monomolekularen.

Die hier dargestellten Untersuchungen sollen diesen Sachverhalt nochmals aufzeigen. Die Filme 3 und 19 in Abb. 5 unterscheiden sich nicht in den Aufdampfbedingungen, aber in den Temperungsbedingungen; darin scheint auch die niedrigere monomolekulare Belegung des Films 19 - siehe Tabelle I - ihre Erklärung zu finden.

In Abb. 6 wird gezeigt, daß die Widerstandskurven stets zusammenfallen, wenn $\Delta R / \Delta R_{\max}$ als Funktion von $n/n_{\Delta R_{\max}}$ aufgetragen wird. Dies kann als weitere Bestätigung für die von Ritter (33) und Schumicki (34, 35) gefundenen Ergebnisse dienen.

Wenn im folgenden von der Belegung Θ gesprochen wird, so bezeichnet sie den Bruchteil der monomolekularen Belegung, wobei die monomolekulare Belegung berechnet wird als doppelter Wert der am Widerstandsmaximum vorliegenden. Eine weitere Rechtfertigung für diese Art der Definition von Θ ergeben noch nicht veröffentlichte Bestimmungen der Adsorptionswärmen nach Löchner (36).

Zusätzlich zu den Widerstandsmessungen sind Druckmessungen durchgeführt worden. Da aber der Schwerpunkt der Arbeit bei den Desorptionsspektren liegt, ist aus Zeitgründen zwischen den einzelnen Gaszugaben nicht sehr lange gewartet worden. Es kann daher nicht mit letzter Sicherheit gesagt werden, ob endgültige Gleichgewichtsdrücke vorgelegen haben. Dies ist zu beachten bei der Diskussion des in Abb. 8 dargestellten Zusammenhangs zwischen dem Druck p und der Belegung Θ .

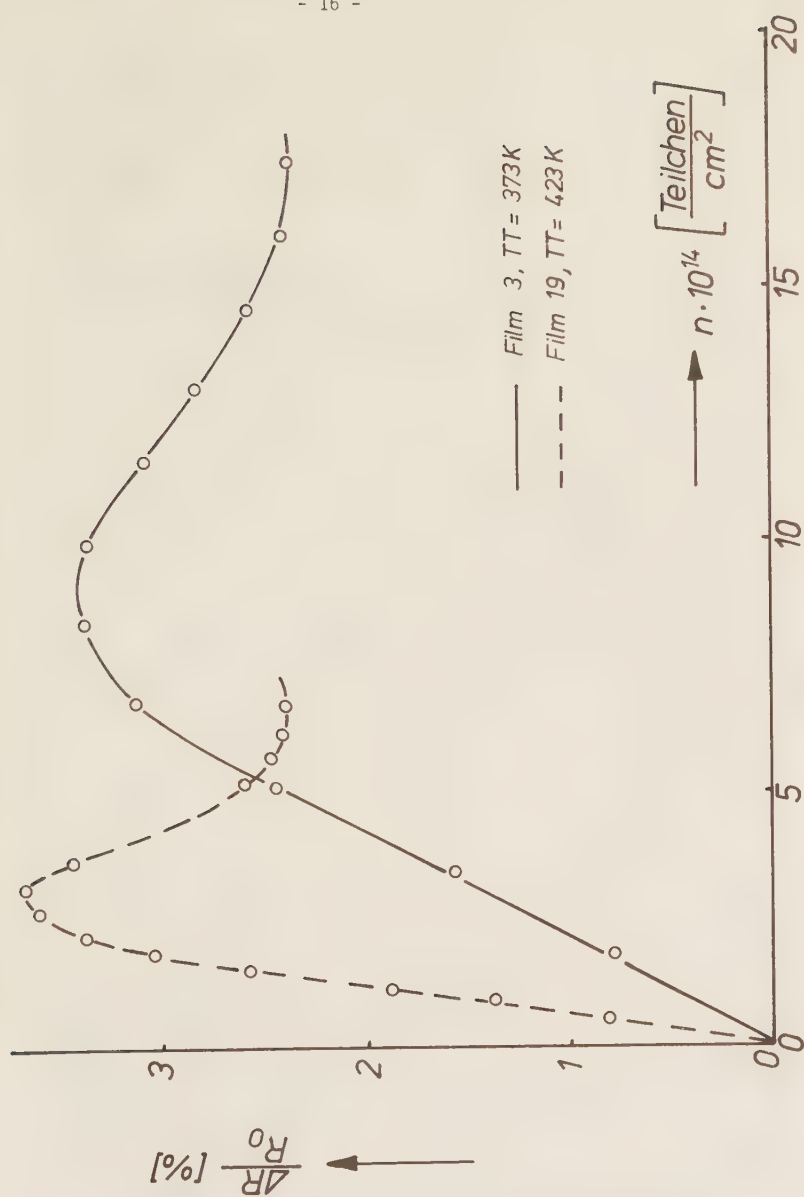


Abb. 5 Relative Widerstandsänderung gegen die Belegung n bei verschiedenen Temperungstemperaturen

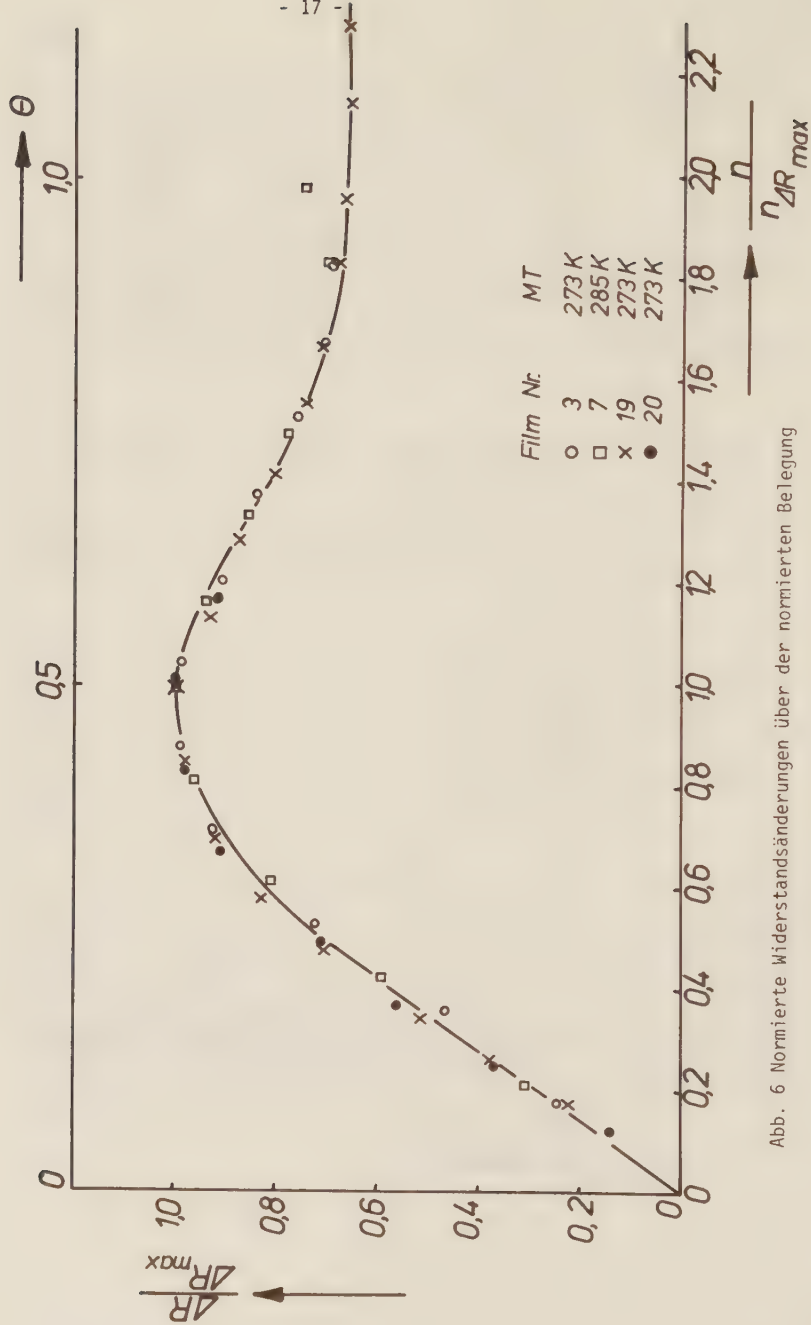


Abb. 6 Normierte Widerstandsänderungen über der normierten Belegung

Erwartungsgemäß ergibt der bei der höheren Temperatur durchgeführte Versuch 7 die höheren Gleichgewichtsdrücke als Funktion von Θ . Auffälligerweise treten zwischen den Versuchen 3 und 19 bei gleicher Temperatur Differenzen in den Drücken auf, die über eine Zehnerpotenz reichen.

Hinsichtlich der Bestimmung der adsorbierten Menge ist das jedoch von untergeordneter Bedeutung in Anbetracht der niedrigen Gleichgewichtsdrücke.

Die Ursache für die auftretende Druckdifferenz könnte in zweierlei Punkten gesehen werden, einmal darin, daß bei Film 3 das Adsorptionsgleichgewicht noch nicht eingestellt gewesen ist, oder daß die Unterschiede auf Temperungsbedingungen zurückzuführen sind.

Daß im Falle der Adsorption von Wasserstoff auf Palladiumfilmen die Langmuirsche Adsorptionsisotherme (37.38)

$$n = \frac{n_m \sqrt{bp}}{1 + \sqrt{bp}} \quad (1)$$

oder umgeformt:

$$\frac{\sqrt{p}}{n} = \frac{1}{n_m \sqrt{b}} + \frac{1}{n_m} \sqrt{p} \quad (2)$$

für die dissoziative Adsorption Gültigkeit besitzt, ist von Ritter (33) bewiesen worden. Die vorliegenden Messungen 3, 7 und 19 ergeben für den Fall der dissoziativen Adsorption, d.h. in der Auftragung von $\sqrt{p}/n$ vs. $\sqrt{p}$ im allgemeinen eine Gerade (Abb. 8, 9, 10), bei Auftragung für den Fall nicht dissoziativer Adsorption

$$n = \frac{n_m bp}{1 + bp} \quad (3)$$

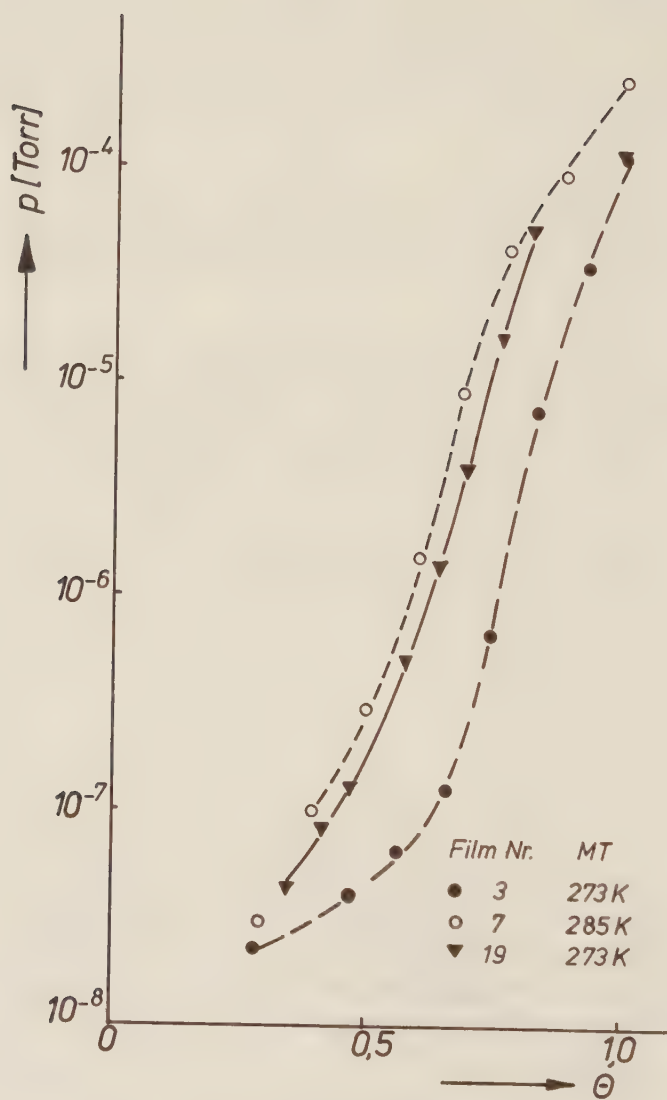


Abb. 7 Druck gegen Bedeckungsgrad Θ

bzw.

$$\frac{p}{n} = \frac{1}{n_m b} + \frac{1}{n_m} p \quad (4)$$

von P/n vs. p jedoch eine leichte Krümmung, die aber nur sehr schwach herauskommt (Abb. 11, 12 und 13). Dies kann als weiteres Zeichen dafür gewertet werden, daß die Adsorption in dissoziativer Form erfolgt.

Bestimmt man nun die monomolekulare Belegung n_m für die Messungen 3, 7 und 19, so ergeben sich Werte, die den experimentell bestimmten sehr nahekommen. Das ist aus Tabelle 3.I ersichtlich.

Tabelle I

Film Nr.	$d[\text{\AA}]$	n_m $\left[\frac{\text{Teilchen}}{\text{cm}^2} \right]$ nach L. A.	n_m $\left[\frac{\text{Teilchen}}{\text{cm}^2} \right]$ experimentell
3	36,0	$16,1 \times 10^{14}$	$17,5 \times 10^{14}$
7	208,0	$17,8 \times 10^{14}$	$19,64 \times 10^{14}$
19	75,8	$6,2 \times 10^{14}$	$6,72 \times 10^{14}$

Auf eine Bestimmung der isosteren Adsorptionswärme aus den Adsorptionsisothermen wird verzichtet, weil - wie erwähnt - Zweifel bestehen, daß die Drücke die endgültigen Gleichgewichtsdrücke darstellen.

3.1.2 Desorptionsspektren bei 273 K

Die Abb. 15 und 16 zeigen Desorptionsspektren von Wasserstoff an Palladiumfilmen. Sie sind bei verschiedenen Belegungen, aber gleicher, annähernd linearer Aufheizgeschwindigkeit β aufgenommen. Das Ausmaß der Belegung, mit der die Filme vorbelegt worden sind, geht aus Abb. 17 hervor, in der die relative Widerstandsänderung der einzelnen

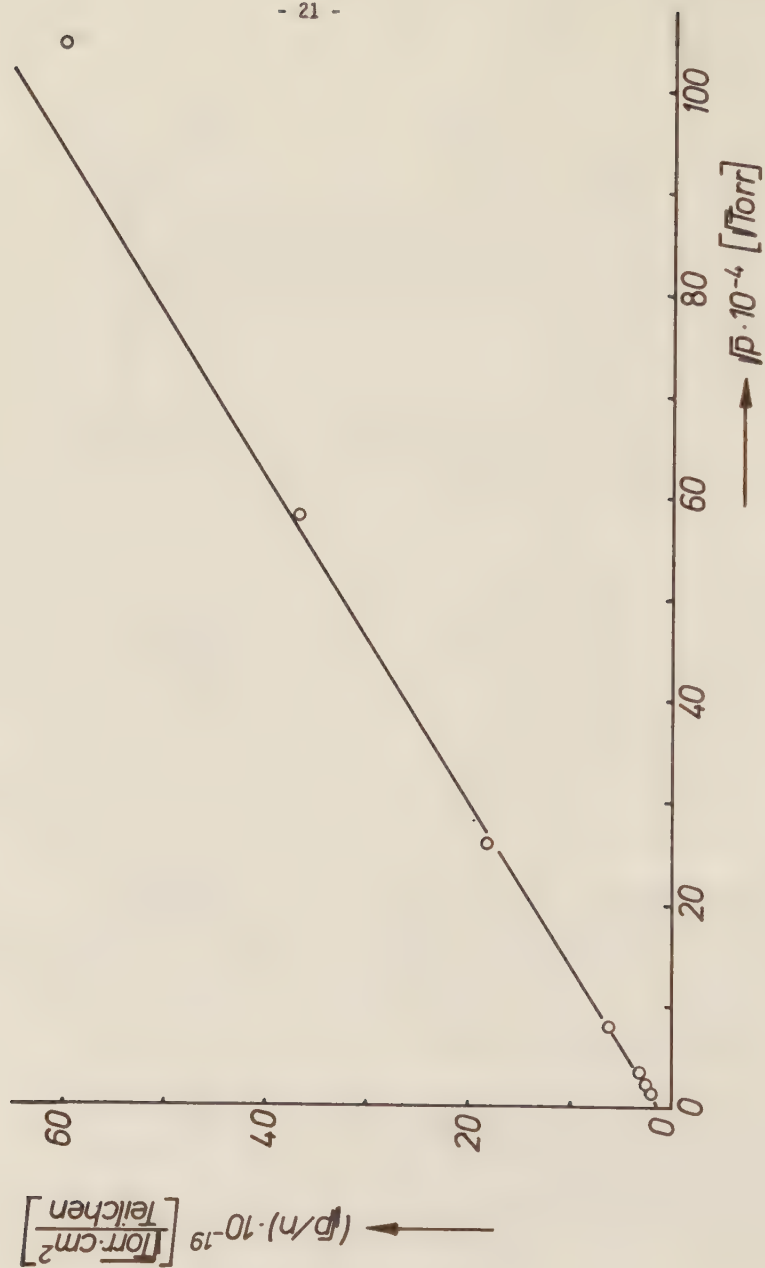


Abb. 8 Auftragung nach Gleichung (2) Film 3

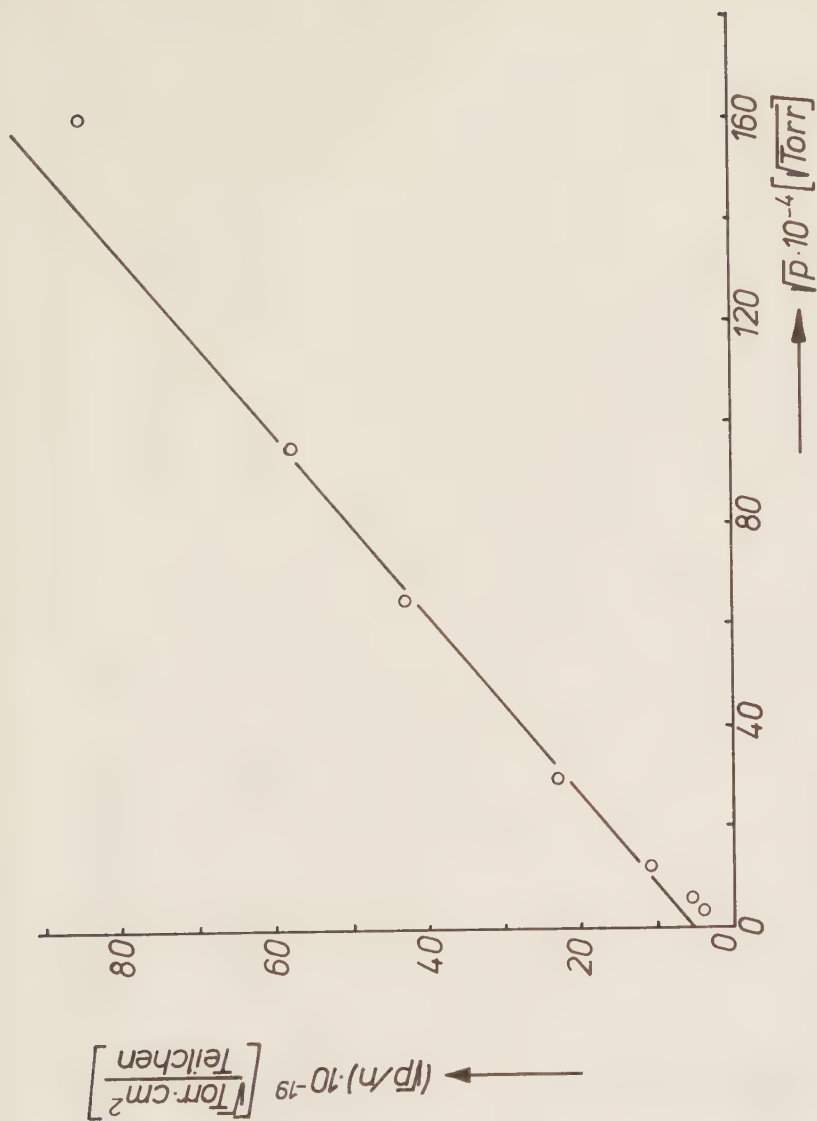


Abb. 9 Auftragung nach Gleichung (2) Film 7

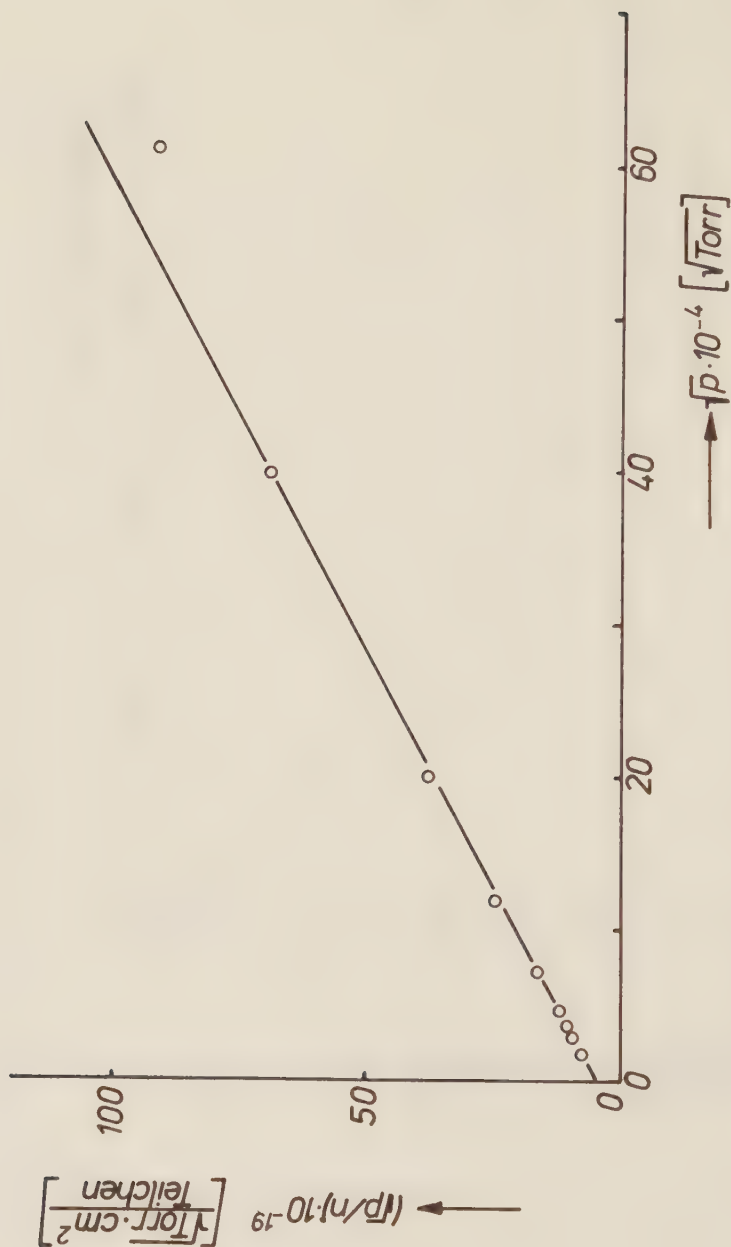


Abb. 10 Auftragung nach Gleichung (2) Film 19

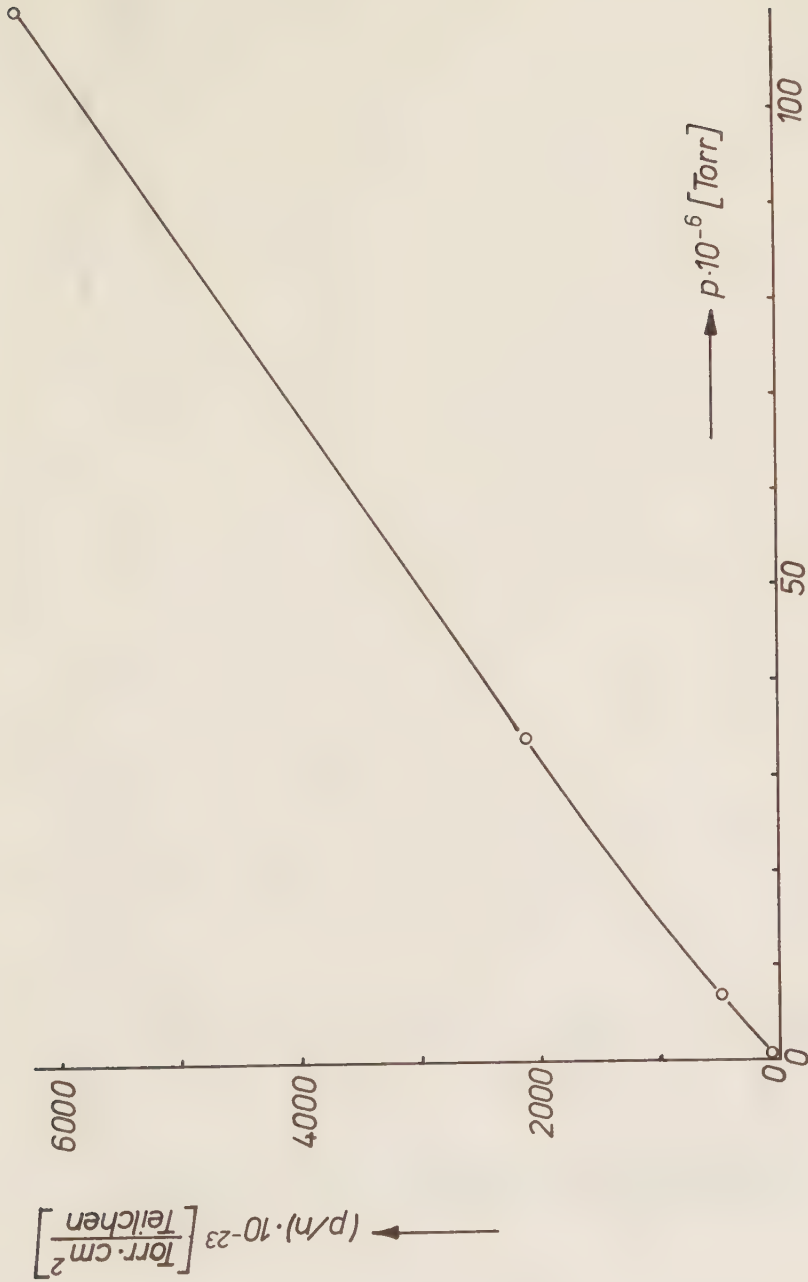


Abb. 11 Auftragung nach Gleichung (4) Film 3

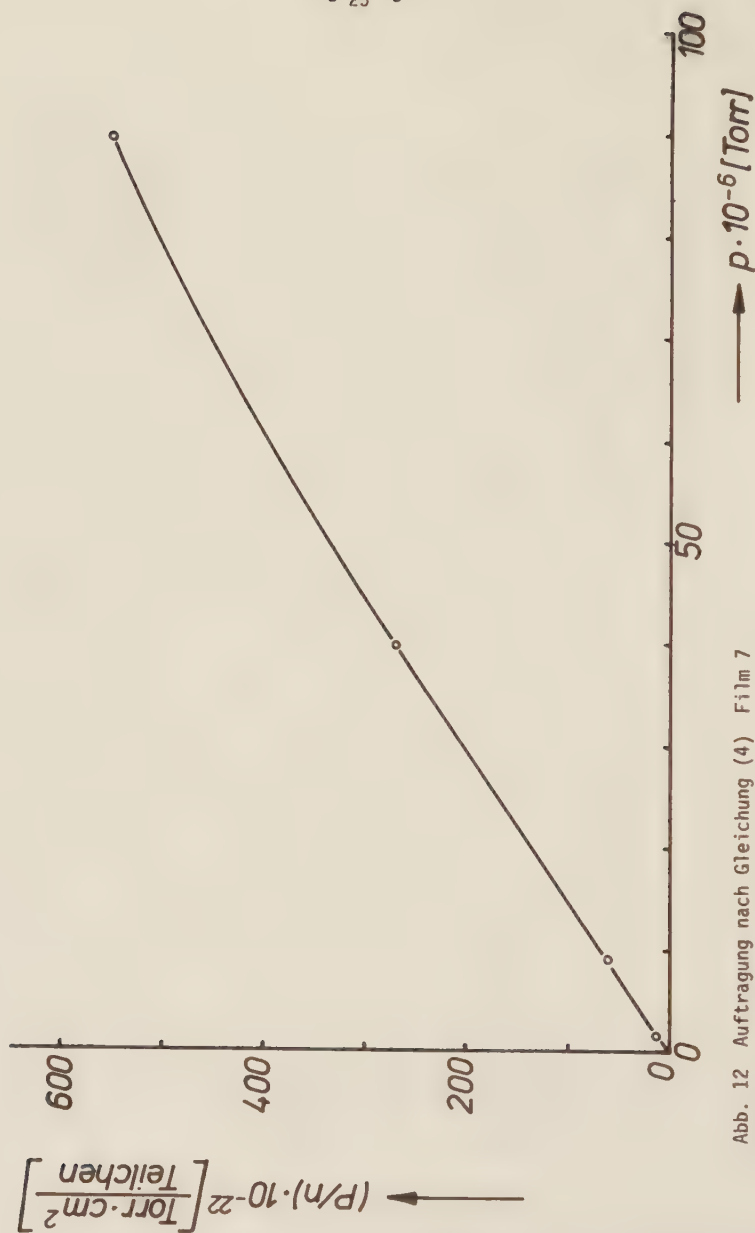


Abb. 12 Auftragung nach Gleichung (4) Film 7

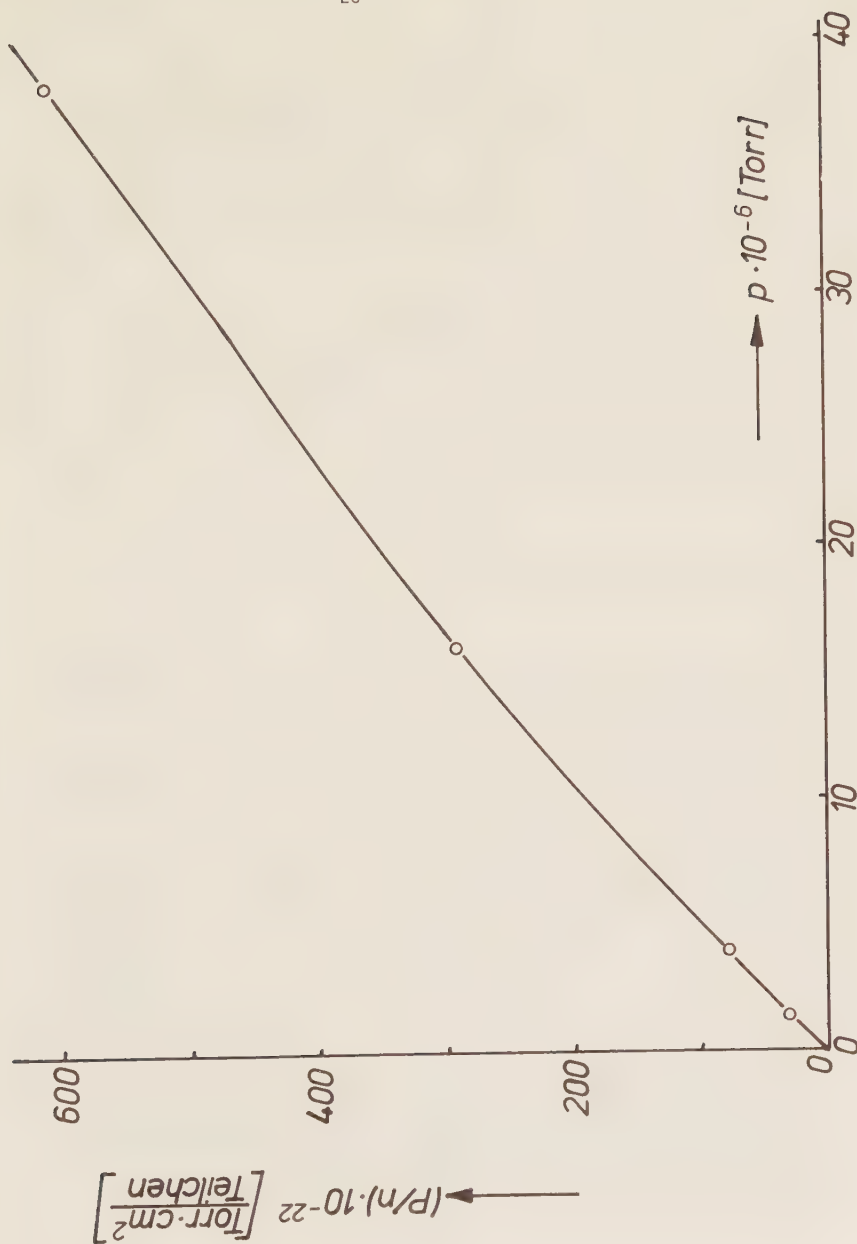


Abb. 13 Auftragung nach Gleichung (4) Film 19

Filme gegen die Belegung aufgetragen ist. Demnach ist Film 19 etwa monomolekular, Film 20 etwas über halb molekular mit Wasserstoff belegt. Die Widerstandsänderungen der Filme sind in Abb. 18 normiert dargestellt, und daraus ist wiederum ersichtlich, daß die hier zur Aufnahme von Desorptionsspektren verwendeten Filme gleiche Struktureigenschaften besitzen.

In beiden Filmen erkennt man zwei Druckpeaks, jedoch ist beim Film 19 (Abb. 15) der Peak bei niedrigerer Temperatur relativ stärker ausgeprägt als der entsprechende beim Film 20 (Abb. 16). Das stimmt damit überein, daß die Gesamtbelegung beim Film 19 wesentlich größer ist als beim Film 20.

Außerdem erkennt man, daß die Peaks bei Film 19 zu etwas niedrigerer Temperatur hin verschoben sind.

Aus diesem Befund läßt sich qualitativ schließen, daß auch im System Pd/H₂, genau wie im System Ni/H₂ zwei Oberflächenzustände vorhanden sind (39). Ertl et al. (23) finden an Palladiumeinkristallen ebenfalls zwei Desorptionspeaks, schreiben jedoch nur den ersten, der ungefähr bei derselben Temperatur liegt wie der hier gefundene, einer Desorption von der Oberfläche zu, während sie für den bei höheren Temperaturen und von ihnen erst bei höheren Belegungen gefundenen zweiten Peak die Volumenphase verantwortlich machen. Dazu ist zu sagen, daß unter den hier vorliegenden Bedingungen die Volumenphase noch nicht mit Wasserstoff beladen sein kann, dieser zweite Peak folglich ebenfalls als Oberflächenzustand charakterisiert werden muß. Zu diesem Ergebnis kommen auch Babenkova et al. (25), die für Messungen bei 273 K an Pd-Mohr ebenfalls zwei Zustände des Wasserstoffs finden, sowie Aldag und Schmidt (24), die an polykristallinen Pd-Drähten sogar drei Oberflächenzustände β_1 , β_2 und β_3 nachgewiesen haben.

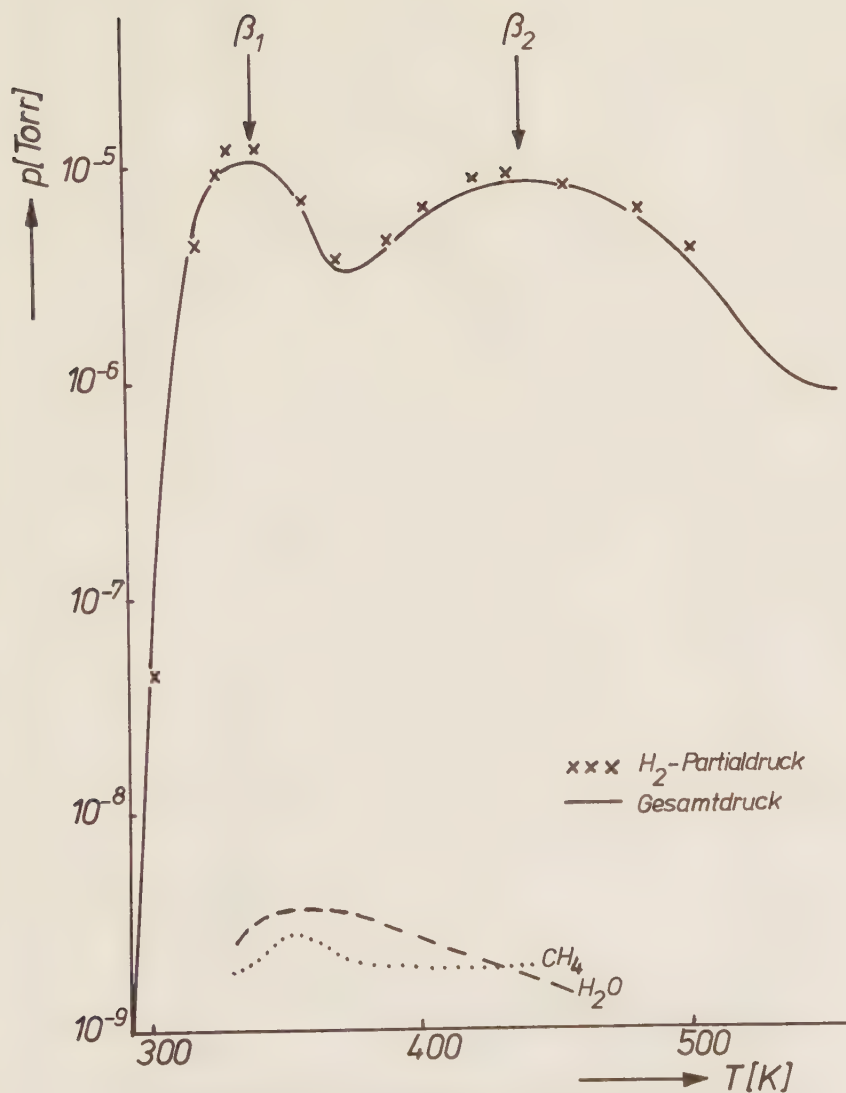


Abb. 15 Desorptionsspektrum nach Belegung eines Palladiumfilmes mit Wasserstoff bei 273K (Film 19)

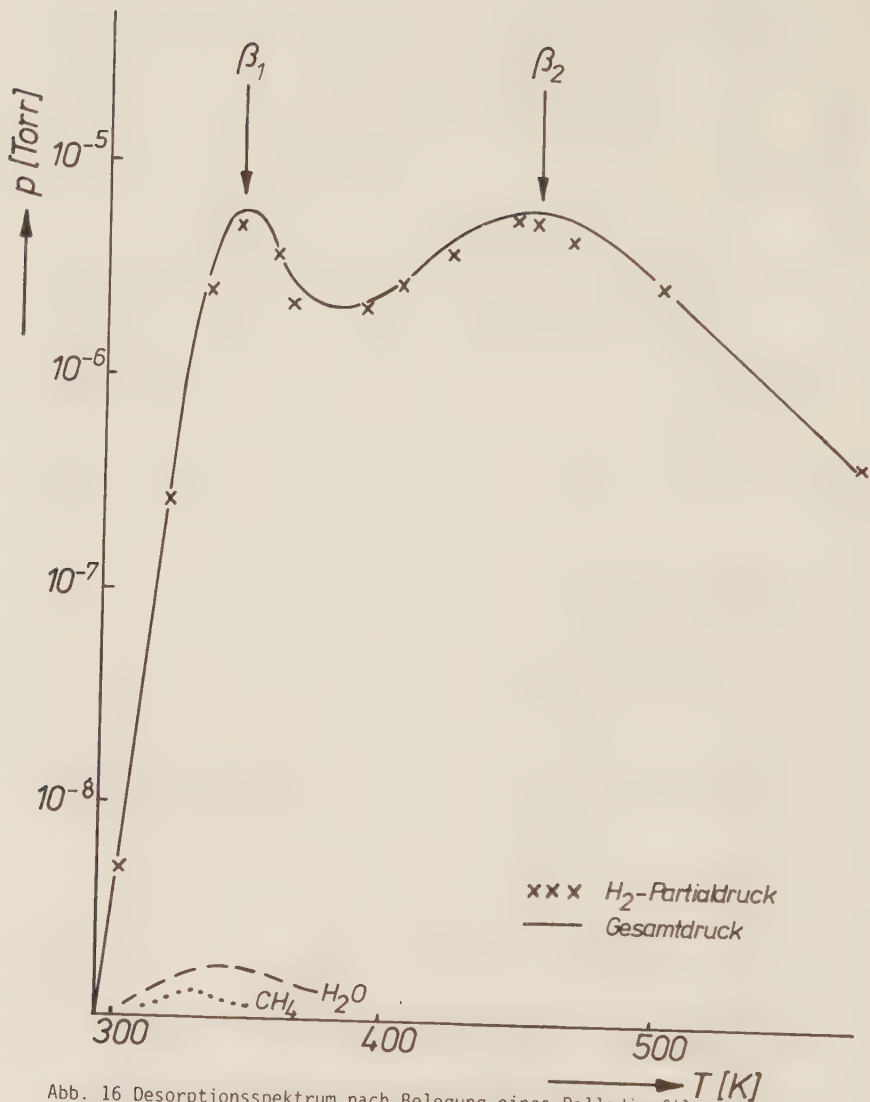


Abb. 16 Desorptionsspektrum nach Belegung eines Palladiumfilmes mit Wasserstoff bei 273 K (Film20)

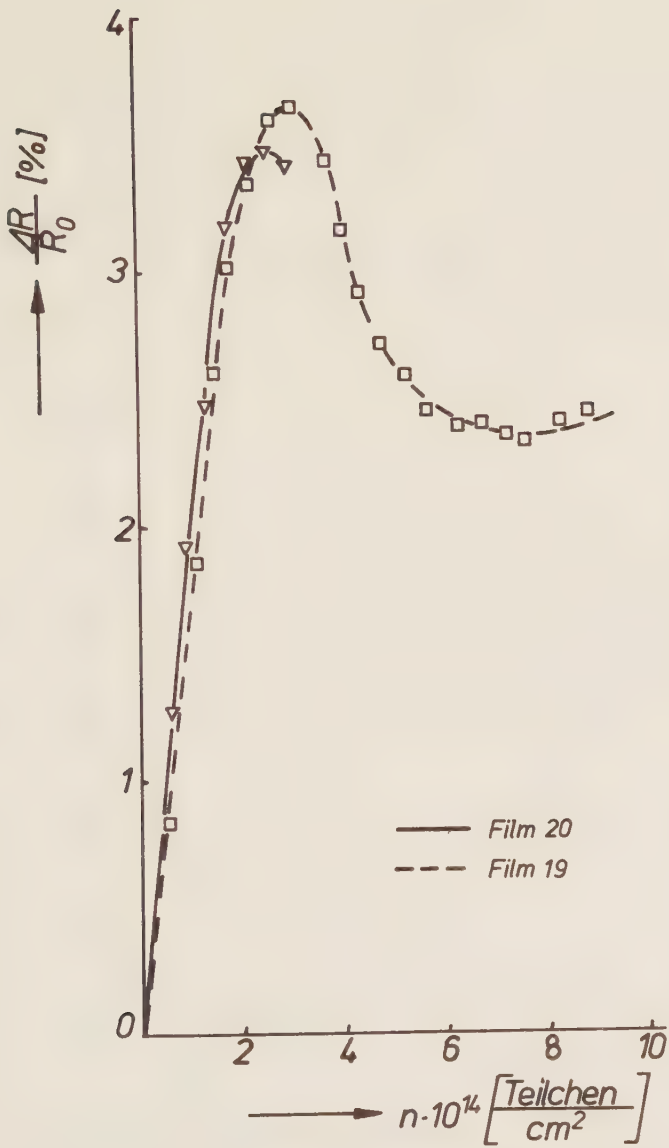


Abb. 17 Relative Widerstandsänderung über der Belegung n MT 237 K

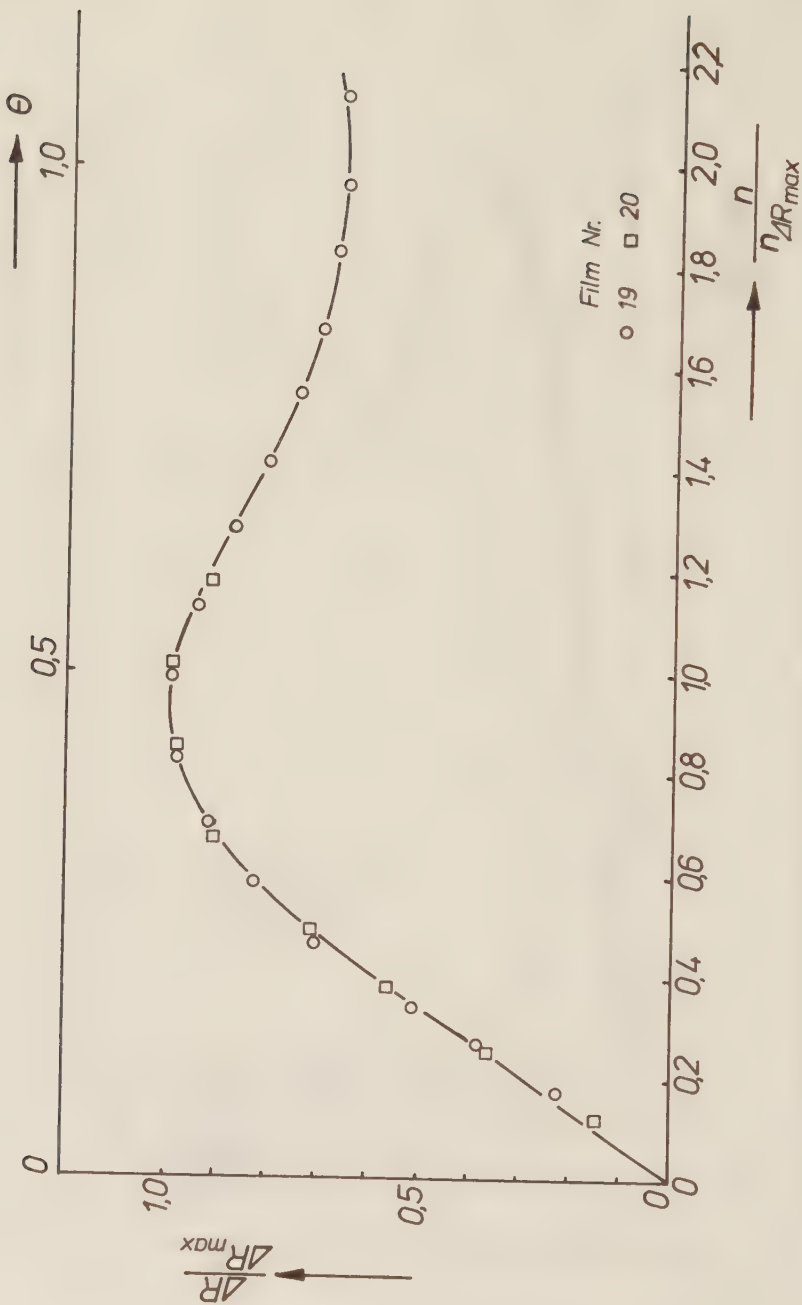


Abb. 18 Normierte Widerstandsänderung über der normierten Belegung MT 273K

Der $\beta 3$ -Zustand kann mit den vorliegenden Messungen jedoch noch nicht bestätigt werden. Die Abb. 19 gibt die von Ritter (33) an Hand von Widerstandsmessungen, Messungen des Austrittspotentials, der lichtelektrischen Mengenkonsanten und des Gleichgewichtsdrucks abgeleiteten Existenzbereiche der verschiedenen Adsorptionszustände des Wasserstoffs an Palladiumfilmen wieder. Aus Abb. 15 und 16 ist zu folgern, daß der bei höherer Temperatur auftretende Druckpeak dem $\beta 2$ -Zustand, der bei niedrigerer Temperatur gefundene dem $\beta 1$ -Zustand zuzuschreiben ist. Eine detaillierte Analyse und Begründung erfolgt in Kapitel 3.2.3.

3.2 Messungen bei 77 K

3.2.1 Vergleich verschiedener Adsorptionsversuche bei 77 K

Aus früheren Untersuchungen (33.34.35) ist bekannt, daß sich bei 77 K dem Oberflächeneffekt ein Volumeneffekt überlagert. Nach diesen Arbeiten soll der Oberflächeneffekt weitgehend dem bei 273 K beobachteten entsprechen und die Aufnahme des Wasserstoffs im Volumen erst bei höheren Belegungen eintreten, was sich an einem starken Widerstandsanstieg im Anschluß an dem in Abb. 20 gezeigten Kurvenverlauf bemerkbar macht.

Um die vorliegenden Messungen an die früheren Arbeiten (33.34.35) anzuschließen, soll zunächst das bei der Wasserstoffaufnahme auftretende Widerstandsverhalten diskutiert werden.

Die Abb. 21 zeigt den Widerstandsverlauf, der an zwei Filmen gemessen worden ist, die maximal nur mit soviel Wasserstoff belegt worden sind, wie es dem bei Raumtemperatur beobachteten Oberflächen-
effekt entspricht. Aufgetragen ist wieder die auf das Widerstandsmaximum bezogene Widerstandsänderung gegen die Belegung, die auf die am Widerstandsmaximum vorhandene normiert ist.

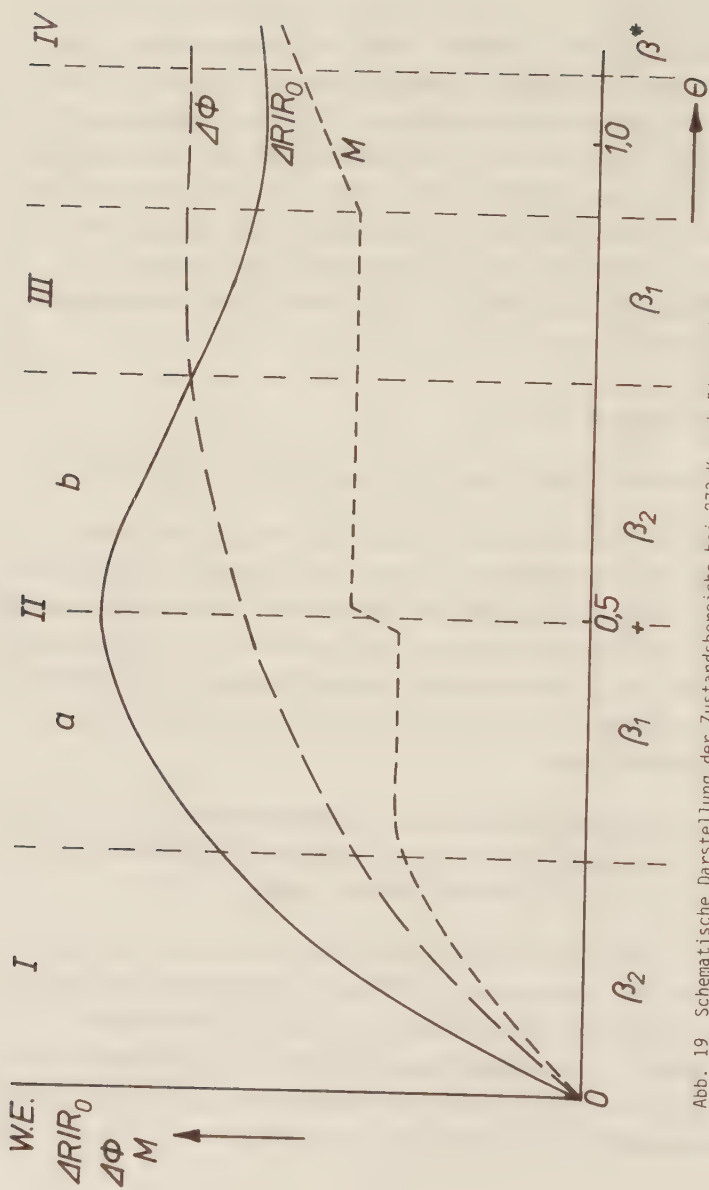


Abb. 19 Schematische Darstellung der Zustandsbereiche bei 273 K nach Ritter (33)



Abb. 20 Normierte Widerstandsänderung über der normierten Belegung MT 77 K

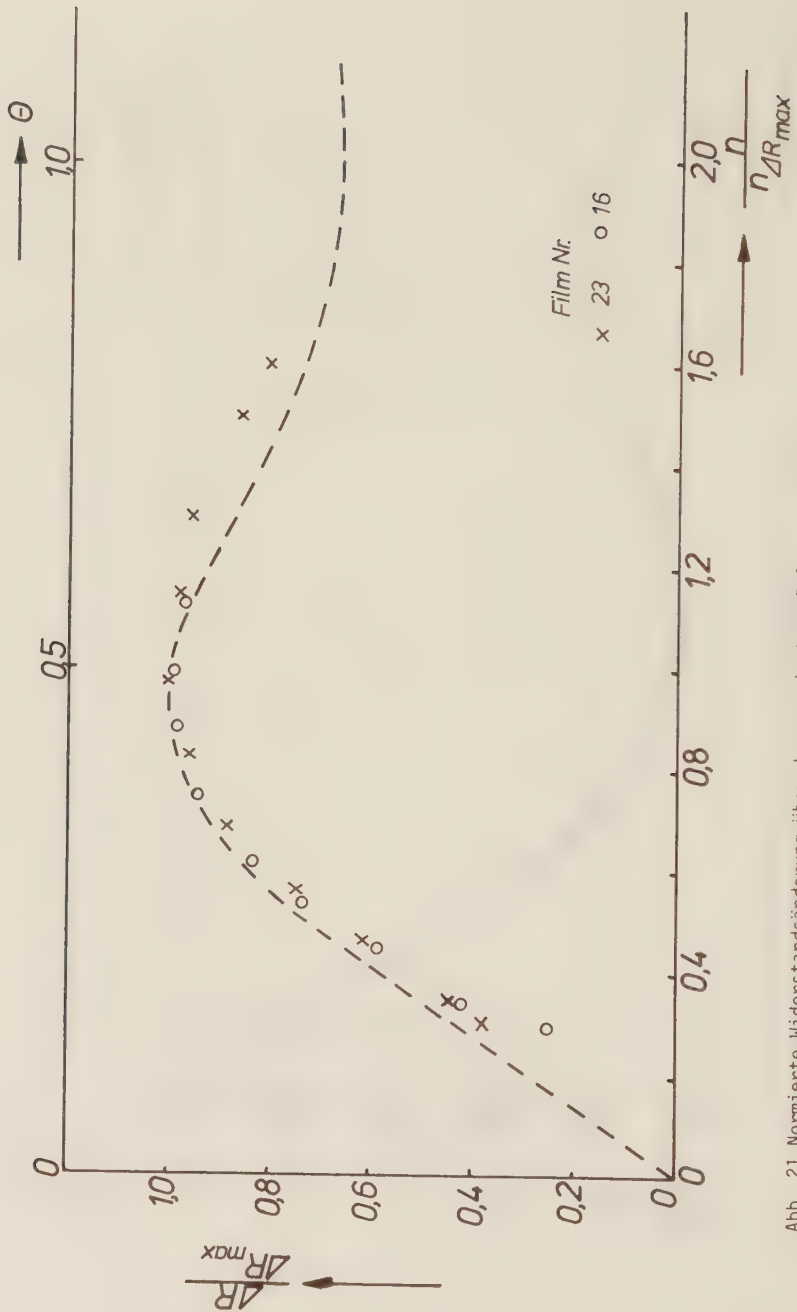


Abb. 21 Normierte Widerstandsänderung über der normierten Belegung MT 77 K

Gestrichelt eingezeichnet ist die Schwerpunktkurve aus Abb. 18.

Man erkennt daraus, daß die auf das Widerstandsmaximum bezogene Widerstandserhöhung als Funktion von $(n/n_{\Delta R_{\max}})$ praktisch identisch ist mit der bei 273 K gefundenen. Die geringfügige Parallelverschiebung nach größeren Belegungen dürfte darauf zurückzuführen sein, daß bei der ersten Gaszugabe bei 77 K eine merkliche Menge Wasserstoff an den eingekühlten Glaswänden adsorbiert wird und nicht auf den Film gelangt. Diese Menge dürfte etwa der Hälfte einer Gaszugabe entsprechen. Die hinter dem Widerstandsmaximum liegenden, bei 77 K gemessenen Widerstandsänderungen sind prinzipiell höher, als die bei 273 K beobachteten, ein Effekt, der auch schon von Ritter (33) diskutiert worden ist.

Der in Abb. 20 dargestellte Kurvenverlauf ändert sich, wie aus Abb. 22 zu entnehmen ist, in keiner Weise, auch wenn der Film mit wesentlich größeren H_2 -Mengen beladen wird. In der Abb. 20 sind auch die Filme mit aufgenommen, die bei 77 K im Volumen mit Wasserstoff beladen worden sind. Auffällig ist, daß die Reproduzierbarkeit bei Belegungen, die wesentlich größer sind, als es der Lage des ersten Widerstandsmaximums entspricht, deutlich schlechter wird.

Wie aus Abb. 22 hervorgeht, nehmen die Filme bei 77 K unter Gleichgewichtsdrücken, die 10^{-4} Torr nicht übersteigen, Wasserstoff bis zur Konzentration von $H/Pd = 0,651$ auf. Bei $H/Pd = 0,65$ beobachtet man ein zweites Widerstandsmaximum.

Aus Abb. 22 ist auch abzulesen, daß in dem der Volumenphase zuzuschreibenden Bereich die relative Widerstandsänderung (normiert auf das Maximum II der Abb. 22) in hohem Maße reproduzierbar ist.



Abb. 22 Normierte Widerstandsänderung (auf Maximum II bezogen) über dem normierten H / P Verhältnis MT 77 K

Der gesamte aus den Abb. 18, 20 und 21 abzulesende Oberflächen-effekt äußert sich in der Abb. 22 lediglich in dem kleinen Bereich, der durch das erste Widerstandsmaximum und das Widerstandsminimum charakterisiert ist.

Die hier beobachteten Erscheinungen stehen in voller Übereinstimmung mit den von Ritter (33) mitgeteilten Beobachtungen. Die von Schumicki (34.35) gemachten Konzentrationsangaben im Bereich der Wasserstoffaufnahme im Volumen der Palladiumfilme dürften fehlerhaft sein.

In Tabelle II sind die für die Wasserstoffadsorption und -absorption charakteristischen Daten der einzelnen Filme aufgeführt.

Im folgenden soll zunächst auf die Desorptionsspektren eingegangen werden, die an Filmen gewonnen worden sind, in denen der Wasserstoff im Bereich des Oberflächeneffektes adsorbiert wird. Erst im Kapitel 3.2.3 wird dann auch der Volumeneffekt mit diskutiert werden.

Tabelle II

Charakteristische Daten der einzelnen Filme

Film Nr.	$\sum \tau \cdot 10^{14}$ [$\frac{\text{cm}^2}{\text{cm}^2}$]	$n_{\text{Hf max I}}$ [$\frac{\text{cm}^2}{\text{cm}^2}$]	$n_{\text{Hf max II}}$ [$\frac{\text{cm}^2}{\text{cm}^2}$]	$P(\text{H}_2) \Delta R_{\text{min}}$ [Torr]	Filmdicke [Å]	$H/p_{\text{H}_2}(\Delta R_{\text{max II}})$	$P(\text{H}_2) \Delta R_{\text{max II}}$ [Torr]	M-T [K]
3	17,5	8,350	17,5	$1,1 \times 10^{-4}$	36,0	-	-	273
6	136,16	2,83	5,40	3×10^{-9}	30,3	0,65	3×10^{-4}	77
7	19,64	9,82	19,64	$7,5 \times 10^{-4}$	208,0	-	-	285
9	229,205	3,893	6,425	4×10^{-9}	54,7	0,65	1×10^{-4}	77
10	41,341	2,180	4,194	$2,2 \times 10^{-9}$	51,2	-	-	77
11	48,172	2,157	4,195	3×10^{-9}	55,2	-	-	77
12	55,909	3,433	5,268	2×10^{-9}	57,8	-	-	77
13	56,058	3,291	5,998	$2,3 \times 10^{-9}$	79,7	-	-	77
14	81,515	3,111	5,511	$2,5 \times 10^{-9}$	65,7	-	-	77
15	5,781	2,451	4,697	5×10^{-9}	75,8	-	-	77
16	2,870	2,561	-	-	78,8	-	-	77
18	48,953	3,311	5,180	2×10^{-9}	78,5	-	-	77
19	8,186	3,125	6,718	$6,2 \times 10^{-5}$	75,8	-	-	273
20	2,945	2,543	-	-	72,7	-	-	273
23	5,164	2,725	5,164	4×10^{-9}	94,5	-	-	77

3.2.2 Desorptionsspektren bei 77 K in Abhängigkeit von der Belegung im Bereich des Oberflächeneffektes

In den Abb. 23 und 24 werden Desorptionsspektren gezeigt, die bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 21 K min^{-1} aufgenommen worden sind. Die hier genannten Gesamtdrucke sowie Partialdrücke sind alle in Stickstoffäquivalenten angegeben. Das Ausmaß der Vorbelegung geht sowohl aus Abb. 21 als auch aus Tabelle II hervor.

Betrachtet man Abb. 23, so erkennt man nach halb molekularer Vorbelegung mit Wasserstoff nur ein Wasserstoffpartialdruckmaximum, das etwa bei der Temperatur auftritt, die dem zweiten Maximum in Abb. 15 entspricht. Die punktierte Linie in Abb. 23 gibt den in Abb. 15 wiedergegebenen Druckverlauf nach Adsorption bei 273 K mit etwa gleicher Vorbelegung an. Man erkennt, daß in beiden Fällen die Desorption bei nahezu gleicher Temperatur einsetzt, daß die beiden bei Zimmertemperatur gefundenen Maxima jedoch nicht aufgelöst werden.

Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten könnte in der verschiedenen Beweglichkeit des Wasserstoffs auf der Oberfläche gesehen werden, wenn auch berücksichtigt werden muß, daß im Verlauf der thermischen Desorption sich dieser Unterschied eigentlich nicht mehr bemerkbar machen sollte.

Abb. 24 gibt das Desorptionsspektrum nach monomolekularer Vorbelegung wieder. Zum Vergleich ist das Spektrum aus Abb. 23 punktiert eingezeichnet. Es deuten sich zwei Maxima an, von denen das bei niedriger Temperatur gefundene dem in Abb. 23 gezeigten Verhalten entsprechen dürfte. Das bei 500 K beobachtete Maximum kann keinem der bisher beschriebenen zugeordnet werden. Es liegt nahe, es mit dem von Aldag und Schmidt (24) beschriebenen und dem von Ritter (33) und Fromm (40) postulierten β 3-Zustand zu identifizieren.

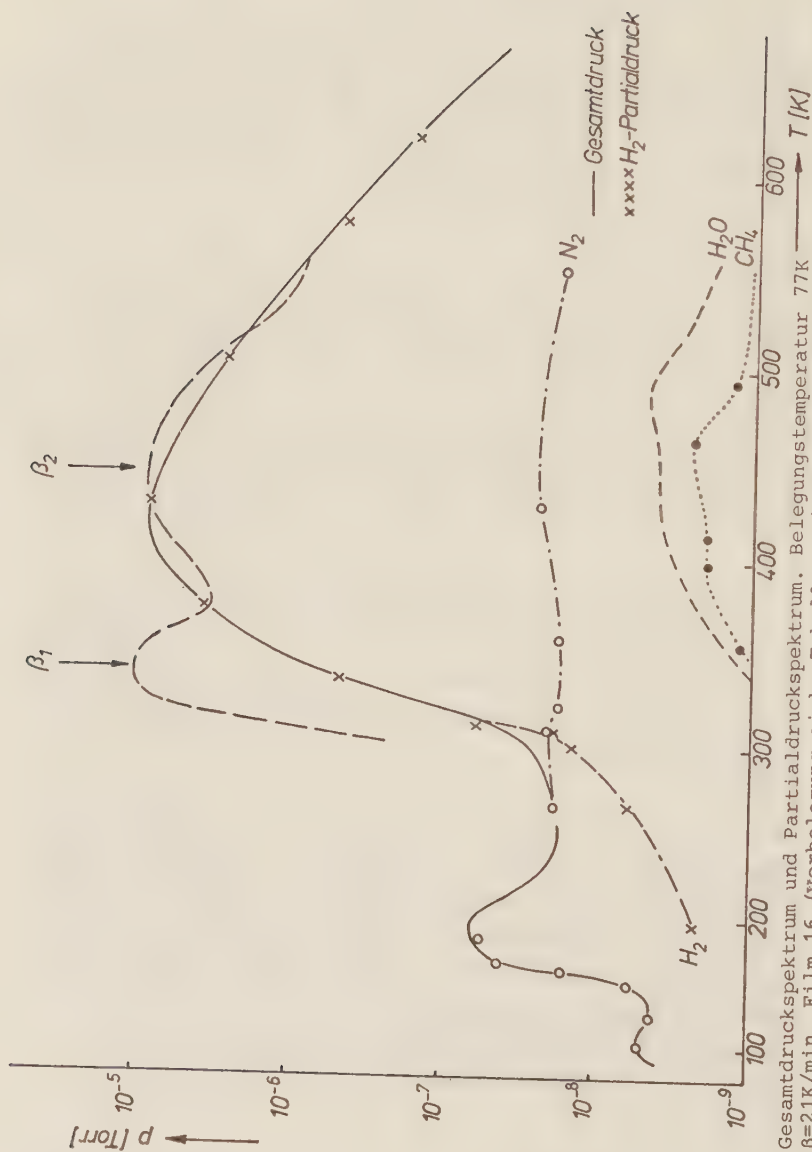


Abb. 23 Gesamtdruckspektrum und Partialdruckspektrum. Belegungsrate 77K/min. Film 16. (Vorbelegung siehe Tabelle II). Gestrichelt eingezeichnet: Gesamtdruckspektrum aus Abb. 15

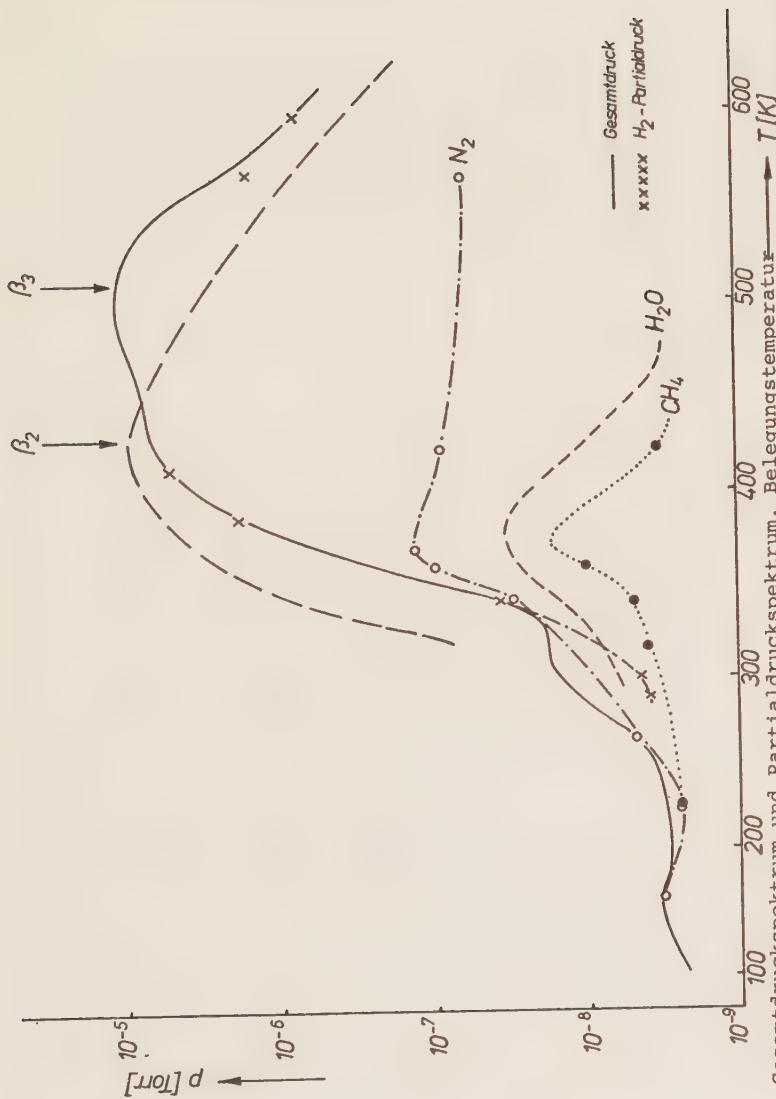


Abb. 24 Gesamtdruckspektrum und Partialdruckspektrum. Belegungstemperatur $\rightarrow T$ [K]
 77 K, $\beta=21$ K/min. Film 23. (Vorbelegung siehe Tabelle II). Gestrichelt eingezeichnet: Gesamtdruck-
 spektrum aus Abb. 23

Aus den vorliegenden Messungen kann also geschlossen werden, daß der Oberflächeneffekt bei 77 K dem schon bei 273 K gefundenen vergleichbar ist. Zusätzlich scheint bei höheren Belegungen ein weiterer β 3-Zustand aufzutreten.

Was die Verunreinigungen betrifft, so findet man hauptsächlich Argon, Stickstoff, Methan und Wasser. Das Argon dürfte noch von der Herstellung in dem spektralreinen Pd-Draht enthalten gewesen und beim Aufdampfen von Film gegettert worden sein. Der teilweise sehr hohe Stickstoffpartialdruck dürfte vom Stickstoff herrühren, mit dem die Apparatur nach jedem Versuch belüftet wird.

3.2.3 Desorptionsspektren bei 77 K unter Einschluß des Volumeneffektes

Die Abb. 25, 26 und 27 zeigen Desorptionsspektren, die erhalten wurden, nachdem die Palladiumfilme über das aus Abb. 22 ersichtliche Widerstandsminimum hinaus mit Wasserstoff belegt worden waren. Das H/Pd-Verhältnis beträgt bei Abb. 25 0,01, bei Abb. 26 0,108 und bei Abb. 27 0,361. Man erkennt, daß sich in allen drei Fällen neben der bereits besprochenen Desorption im Bereich zwischen 300 K und 500 K ein Desorptionsmaximum bei etwa 220 K zu erkennen gibt. Es wächst mit zunehmendem H/Pd-Verhältnis stark an und ist, wie allein schon aus der desorbierten Wasserstoffmenge hervorgeht, der Desorption aus dem Volumen zuzuschreiben.

In Abb. 26 ist zusätzlich gestrichelt das dem reinen Oberflächeneffekt zuzuordnende Desorptionsspektrum aus Abb. 23 eingezeichnet. Der Vergleich beweist eindeutig, daß der zweite Peak in den Abb. 25, 26 und 27 für die Desorption aus der Oberfläche verantwortlich gemacht werden muß.

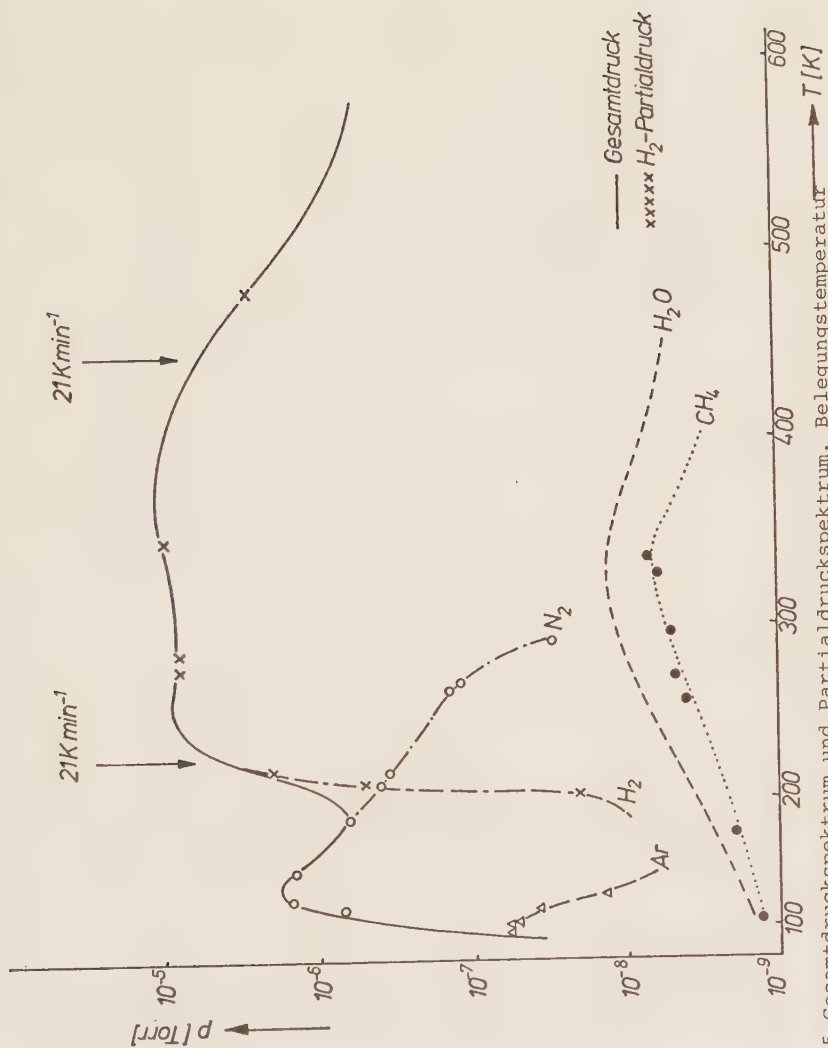


Abb. 25 Gesamtdruckspektrum und Partialdruckspektrum. Belegungstemperatur 77 K . $\beta = 32,1 \text{ K/min}$, Film 15 (Vorbelegung siehe Tabelle II)

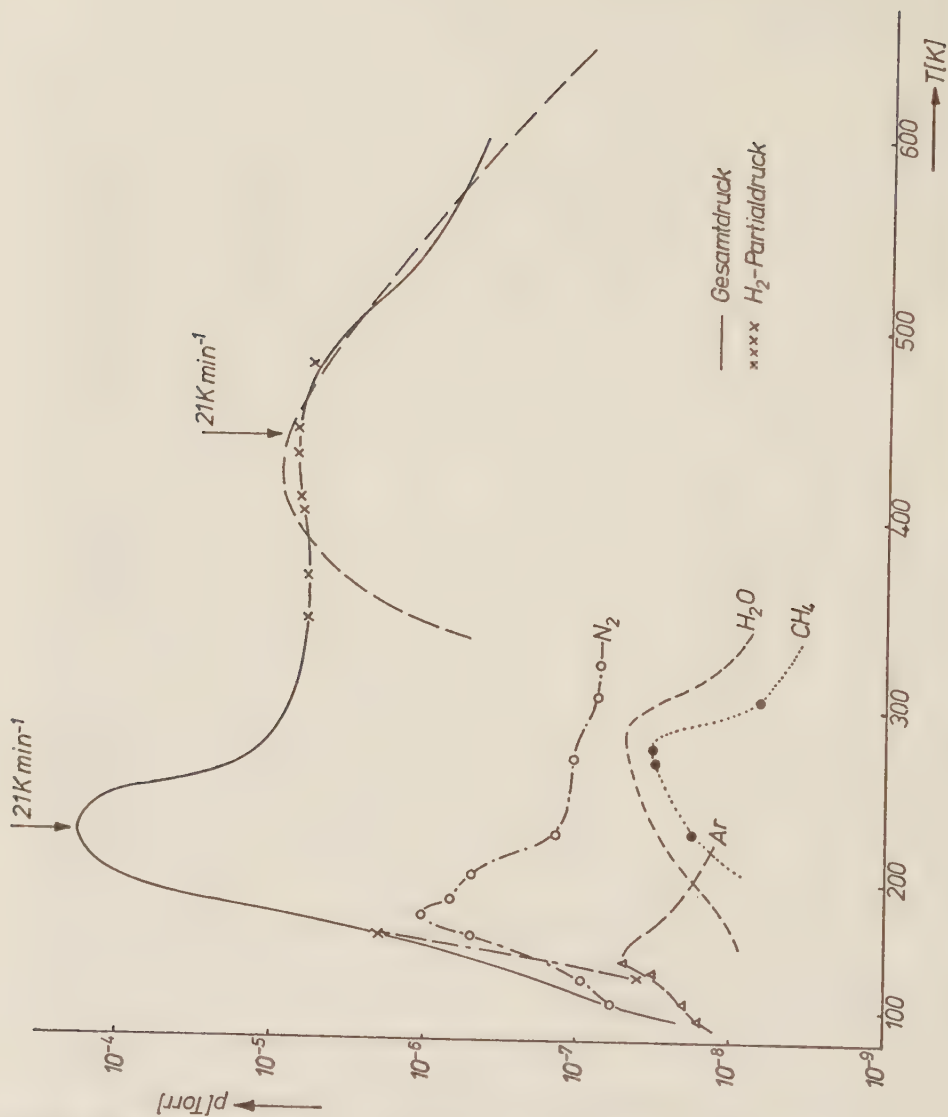


Abb.26 Gesamtdruckspektrum und Partialdruckspektrum. Belegungstemperatur 77 K, $\beta=21\text{K/min}$. Film18 (Vorbelegung siehe Tabelle II) Gestrichelt eingezeichnet: Gesamtdruckspektrum aus Abb. 23.

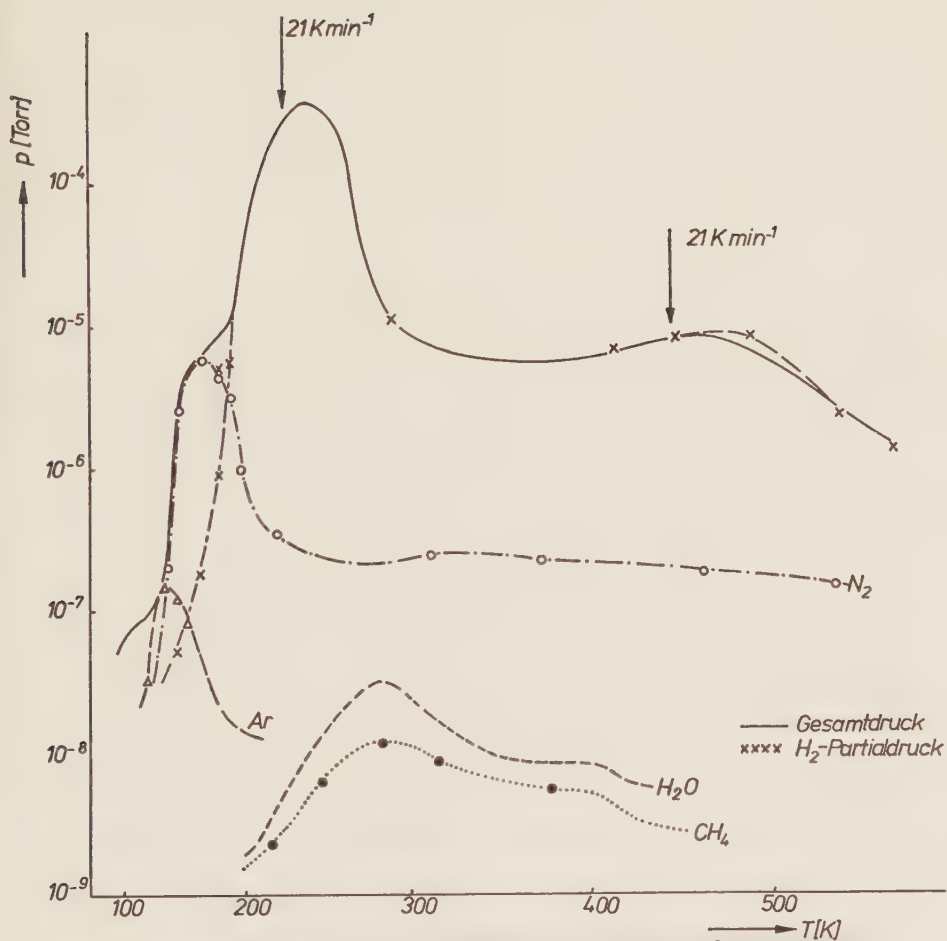


Abb.27 Gesamtdruckspektrum und Partialdruckspektrum. Belegungstemperatur 77 K. $\beta = 22 \text{ K/min}$. Film 14. (Vorbelegung siehe Tabelle II)

Es ist jedoch auffallend, daß der im Zusammenhang mit Abb. 24 diskutierte β_3 -Zustand in den Spektren 25, 26 und 27 nicht gefunden wird. Verfolgt man die Desorption jedoch bis zu noch höheren Temperaturen, so findet man, wie in Abb. 28 dargestellt ist, noch ein weiteres Druckmaximum oberhalb von 600 K. Es ist zu vermuten, daß dieser Peak mit dem β_3 -Zustand identifiziert werden kann, der, nachdem das gesamte Pd mit Wasserstoff beladen war, erst bei einer Temperatur desorbiert, die noch wesentlich höher liegt, als in Abb. 24.

Das Desorptionsspektrum in Abb. 28 konnte allerdings ebenso wie die noch zu besprechenden Spektren in den Abb. 29, 30, 31 und 32 nur als Gesamtdruckspektrum aufgenommen werden. Es müßte deshalb als letzter Beweis für die vorstehende Argumentation noch bewiesen werden, daß der Peak vom Wasserstoff verursacht wird. Die Menge des desorbierten Gases und die aus den Abb. 28, 30 und 31 abzulesende Reproduzierbarkeit stützen jedoch schon die obige Annahme. Geht man von der Existenz dieses β_3 -Zustandes aus und vergleicht diesen bei etwa 600 K gefundenen Zustand mit dem bei Ertl et al. (23) für höhere Beladungen gefundenen zweiten Peak im Bereich des Oberflächeneffektes - den er allerdings dem Volumeneffekt zuschreibt -, so ist zu vermuten, daß dieser von Ertl et al. (23) angegebene Peak bei etwa der gleichen Temperatur wie der hier gefundene dem β_3 -Zustand entspricht. Auch Babenkova et al. (25) finden diesen β_3 -Zustand bei der Desorption von Wasserstoff von Pd-Mohr. Diese Ergebnisse stärken die Vermutung, daß dieser vorerst auf einer Annahme beruhende β_3 -Zustand tatsächlich existiert.

3.2.4 Desorptionsspektren in Abhängigkeit von der Aufheizgeschwindigkeit

Betrachtet man die Desorptionsspektren der Abb. 25 bis 32, so ist daraus qualitativ zu erkennen, daß die erwartete Verschiebung der Desorptionsmaxima nach höheren Temperaturen entsprechend höheren Aufheiz-

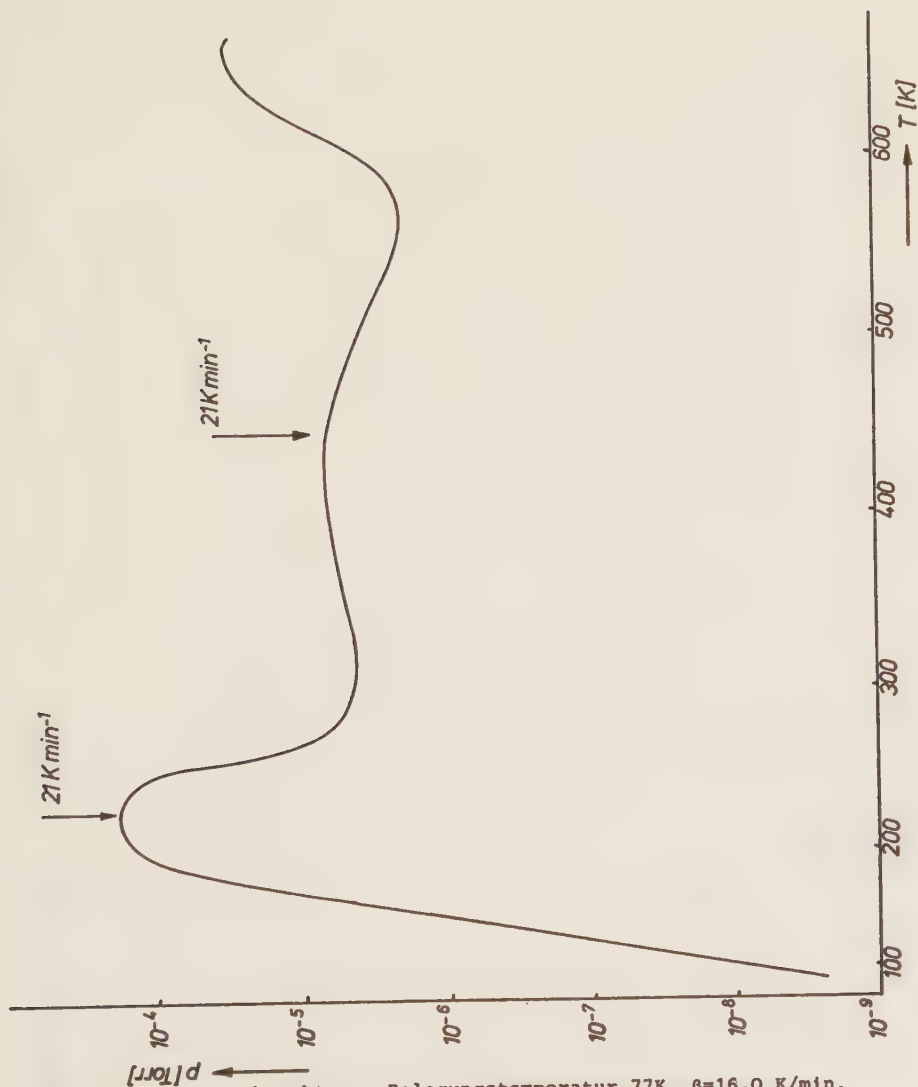


Abb. 28 Gesamtdruckspektrum. Belegungstemperatur 77K, $\beta=16,0 \text{ K/min}$.
Film 10 (Vorbelegung siehe Tabelle II)

Abb.29 Gesamtdruckspektrum und Partialdruckspektrum. Belegungstemperatur 77K, $\beta=37\text{K/min}$. Film13 (Vorbelegung siehe Tabelle II)

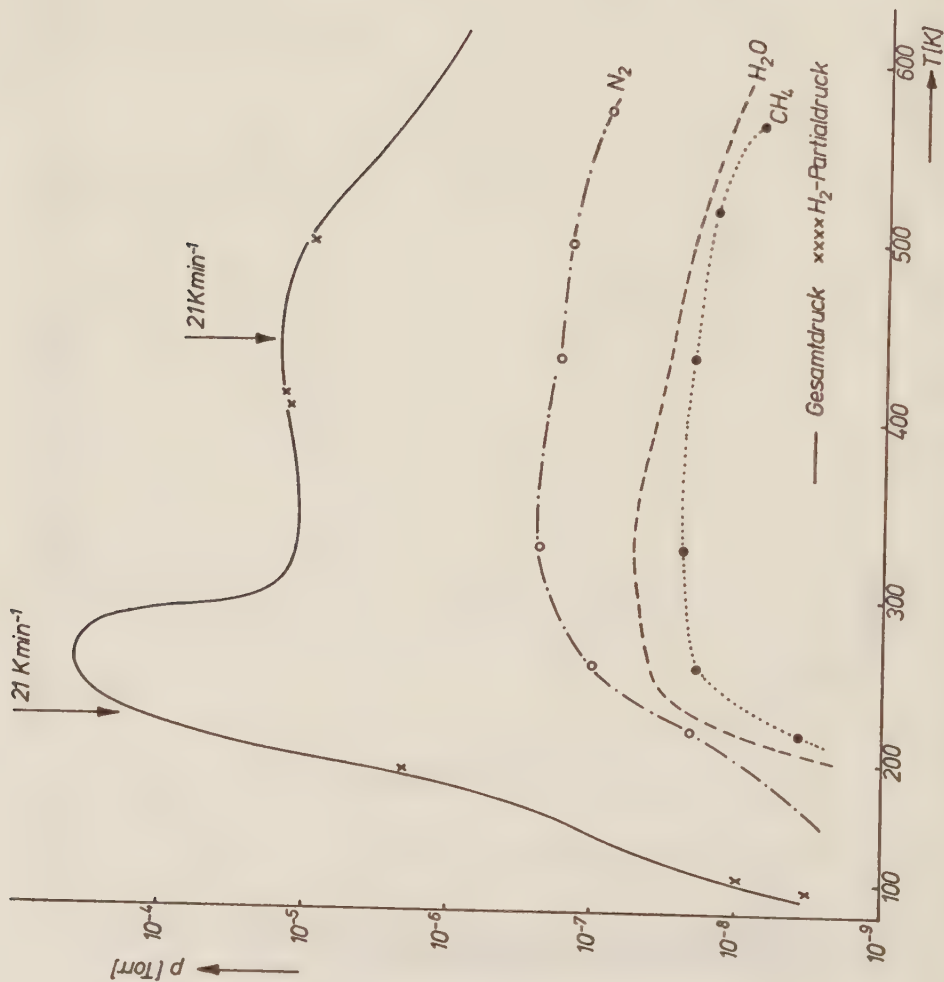


Abb. 30 Gesamtdruckspektrum. Belegungstemperatur 77K, $\beta=32\text{K/min}$.
Film 12 (Vorbelegung siehe Tabelle II)

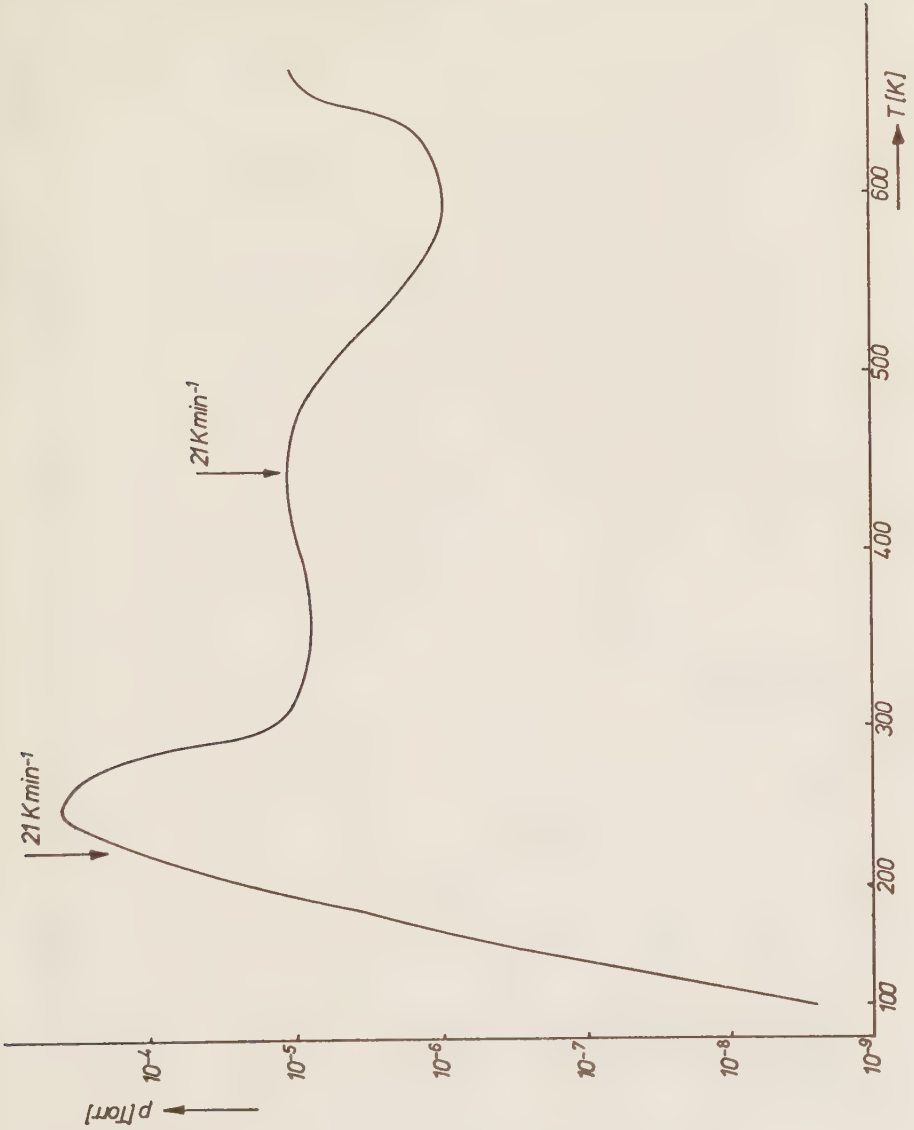




Abb. 31 Gesamtdruckspektrum. Belegungstemperatur 77K, $\beta=30\text{K/min.}$
 Film 11 (Vorbelegung siehe Tabelle II)

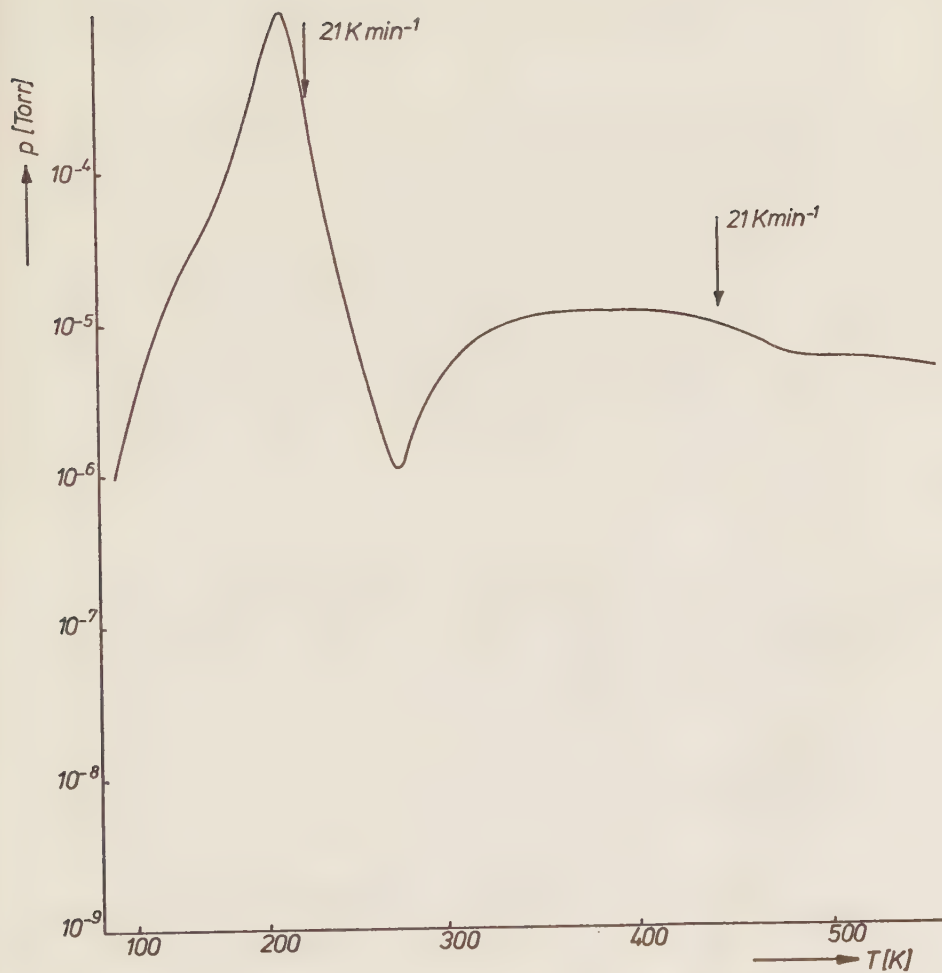


Abb. 32 Gesamtdruckspektrum bei Vorbelegung bis Maximum II
 $\beta=14\text{K/min}$. Film 9 . Belegungstemperatur 77 K.

geschwindigkeiten auch hier auftritt. In allen hier gezeigten Spektren sind als Bezugspunkte die Desorptionsmaxima der Abb. 26 bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 21 K min^{-1} eingezeichnet. Diese Verschiebung ist besonders deutlich an den vom Volumeneffekt hervorgerufenen Druckpeaks zu erkennen. Dieser erwartete Befund ist im Falle des Oberflächenwasserstoffs weit geringer ausgeprägt, was mit der hier sehr schlechten Auflösung des Druckmaximums zusammenhängen dürfte.

In den Abb. 28, 30 und 31 ist die Aufheizung zu höheren Temperaturen durchgeführt worden, als in den Abb. 25, 26, 27 und 29. Lediglich in Abb. 28, bei der eine sehr niedrige Aufheizgeschwindigkeit (16 K min^{-1}) angewandt wurde, ist ein drittes Druckmaximum voll ausgebildet, wobei der zugehörige Druckanstieg bei 570K beginnt. In den Abb. 30 mit $\beta = 32 \text{ K min}^{-1}$ und Abb. 31 mit $\beta = 30 \text{ K min}^{-1}$ ist dieses Maximum nur angedeutet und der zugehörige Druckanstieg beginnt entsprechend bei 600K bzw. 590K . Daraus ist zu schließen, daß hier ebenfalls eine Abhängigkeit von der Aufheizgeschwindigkeit zu erkennen ist, obwohl in diesem Bereich die Linearität der Temperatur-Zeit-Kurve nicht mehr gewährleistet ist.

Vergleicht man die hier gefundenen Wasserstoffdruckpeaks mit der Abb. 44 in der Arbeit von Ritter (33), so können die hier gefundenen Zustände des Wasserstoffs folgenden dort angegebenen Zustandsbe-
reichen zugeschrieben werden:

- I } $\beta_2 + \beta_1$
- II }
- III β_3
- IV α, β -Volumenphase
- V reine β -Volumenphase

Der in den Desorptionsspektren gefundenen Volumenpeak wird dem Bereich IV - also dem Zweiphasengebiet α, β - entsprechen.

Dem Bereich III ist der auf den Volumen- und Oberflächenpeak folgende Druckpeak β_3 zuzuordnen. Die Bereiche I und II sind schließlich mit den nicht aufgelösten Peaks β_1 und β_2 zu identifizieren. Der Bereich V kann in diesem Zusammenhang nicht diskutiert werden, da die apparative Anordnung die Anwendung der dafür erforderlichen hohen Drücke nicht zuläßt.

Somit lassen sich die hier aus den Desorptionsspektren gefundenen Druckpeaks eindeutig den verschiedenen Zustandsbereichen des Wasserstoffs an der Oberfläche und im Volumen der Palladiumfilme zuteilen.

Weiterhin kann aus den Desorptionsspektren gefolgert werden, daß erst wenn die Oberfläche der Palladiumfilme mit Wasserstoff belegt ist, der Einbau des Wasserstoffs in das Volumen des Palladiums beginnt. Das gleiche Bild ergibt sich nach Ritter (33) auch aus den Widerstandsmessungen und den Druckmessungen der darüberstehenden Gasphase.

3.2.5 Versuch einer quantitativen Auswertung der Desorptionsspektren

3.2.5.1 Versuch einer Berechnung nach einer Kinetik 1. Ordnung

Für den allgemeinen Fall eines Desorptionsprozesses n'ter Ordnung gilt unter der Annahme einer Geschwindigkeitskonstanten in der Arrhenius'schen Form, bei einer von der Belegung als unabhängig angenommenen Desorptionswärme (hier gleich der Adsorptionswärme) und der sich linear mit der Zeit ändernden Temperatur folgende Gleichung (41. 42. 43. 44. 45. 46. 47. 48. 49. 50)

$$\frac{d\Theta}{dt} = - k_n \Theta^n \quad (5)$$

Mit den oben angeführten Voraussetzungen wird daraus:

$$\frac{d\Theta}{dt} = - A\Theta^n \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (6)$$

wobei gilt:

Θ : Oberflächenbelegung

A : Arrhenius'scher Präexponentialfaktor

E_A : Aktivierungsenergie der Desorption.

Unter der Bedingung vernachlässigbarer Readsorption gilt für die hier durchgeführten Versuche: $p \propto -d\Theta/dt$.

Das Maximum in der P, T -Kurve tritt aber dann auf, wenn $dP/dT = 0$.

Damit folgt:

$$\frac{dP}{dT} = 0 = \frac{d}{dT} \left(-\frac{d\Theta}{dt} \right) \quad (7)$$

$$0 = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT_m}\right) \left[n\Theta_m^{n-1} \left(\frac{d\Theta}{dT} \right)_{T_m} + \Theta_m^n \left(\frac{E_A}{RT_m^2} \right) \right] \quad (8)$$

daraus ergibt sich mit Gleichung (6) und $dT = \beta dt$

$$\ln\left(\frac{T_m^2 \Theta_m^{n-1}}{\beta}\right) = \frac{E_A}{RT_m} + \ln\left(\frac{E_A}{nAR}\right) \quad (9)$$

Für eine Reaktion 1. Ordnung wird daraus mit $n=1$ und $E_A = Q_{ads}$

$$\ln\left(\frac{T_m^2}{\beta}\right) = \frac{Q}{RT_m} + \ln\left(\frac{Q}{AR}\right) \quad (10)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung sind aus den in den Abb. 15, 16 und 23 bis 32 gezeigten Desorptionsspektren sowohl Adsorptionswärmen wie Absorptionswärmen versuchsweise berechnet worden, denn nur bis zum

Druckpeak des Oberflächenzustandes des Wasserstoffs am Pd-Film war eine lineare Aufheizgeschwindigkeit gegeben und damit Gleichung (10) gültig.

Bevor jedoch die Rechnung durchgeführt wird, soll begründet werden, warum hier trotz einer vorliegenden Kinetik zweiter Ordnung - wie sie für die Desorption atomar adsorbierten Wasserstoffs angenommen werden muß - nach erster Ordnung ausgewertet wird.

F. M. Lord und Kittelberger (41) haben in einer theoretischen Arbeit mit Hilfe eines Rechners bewiesen, daß der Fehler, der auftritt, wenn Reaktionen zweiter Ordnung bezüglich der Bestimmung der Adsorptionswärme nach einer Kinetik erster Ordnung ausgewertet werden, kleiner als ein Prozent ist bei $Q_{ad} = 5 \text{ kcal/mol}$ und mit steigender Adsorptionswärme, größer werdender Anfangsbelegung und wachsendem Präexponentialfaktor noch geringer wird. Da aber eine genaue Auswertung von Meßdaten wenigstens noch einen Fehler von etwa fünf Prozent in sich birgt, so wird also eine Auswertung nach erster Ordnung in der angegebenen Fehlerbreite liegen, also das Ergebnis praktisch nicht beeinflussen.

Die Tabellen II und IV geben die mit Hilfe der Desorptionsspektren der Abb. 15, 16 und 23 bis 32 erhaltenen Zahlenwerte und die daraus berechneten, für die graphische Auswertung nach Gleichung (10) benötigten wieder.

In den Abb. 33 und 34 sind die entsprechenden Geraden, aus deren Steigungen die Adsorptions- bzw. Absorptionswärme berechnet worden sind, wiedergegeben.

Für die Adsorptionswärme ergibt sich aus Abb. 33 ein Wert von $27,0 \text{ kcal/mol}$, der ungefähr mit auf andere Weise gemessenen übereinstimmt (1. 2. 3. 4. 23. 24. 51). Der von Löchner kalorimetrisch bestimmte Wert von 23 kcal/mol kann als weiterer Beweis dafür ange-

sehen werden, daß Bestimmungen von Adsorptionswärmen aus Desorptionsspektren nach erster Ordnung zulässig sind, auch wenn der Desorptionsmechanismus eine Reaktion zweiter Ordnung nahelegt.

Vergleicht man die von Löchner (36) gefundene Absorptionswärme von 8 kcal/mol jedoch mit dem aus Abb. 34 erhaltenen Wert von 1,03 kcal/mol, so liegt dieser weit entfernt von dem auf kalorimetrischem Wege bestimmten. Es stellt sich damit die Frage, warum dieser Wert so niedrig ausfällt. Der aus Abb. 33 berechnete Achsenabschnitt führt zu einem Wert A von $4,9 \cdot 10^{10} \text{ sec}^{-1}$, was in guter Übereinstimmung steht mit Frequenzfaktoren, wie sie allgemein angenommen werden (38.31). Der Faktor A, berechnet aus Abb. 34, führt jedoch zu einem Wert, der um Größenordnungen geringer ist, nämlich $5 \cdot 10^{-2} \text{ sec}^{-1}$. Die geringen Werte der Aktivierungsenergie und des Frequenzfaktors könnten zu dem Schluß führen, daß hier keine Absorptionswärme, sondern lediglich die Aktivierungsenergie für die Diffusion des Wasserstoffs auf den Korngrenzen im Palladiumfilm gemessen worden ist. Denn selbst für die Volumendiffusion wären die gefundenen Aktivierungsenergien noch zu klein. Das würde aber bedeuten, daß es prinzipiell unmöglich ist, die Absorptionswärme bei tiefen Temperaturen aus Desorptionsspektren zu bestimmen.

Es hätte nahegelegen, auch eine Auswertung nach zweiter Ordnung vorzunehmen. Die Apparatur war jedoch nicht ausgelegt für die Bestimmung von desorbierten Gasmengen aus den Desorptionsspektren heraus. So schlugen auch Versuche einer solchen Berechnung fehl.

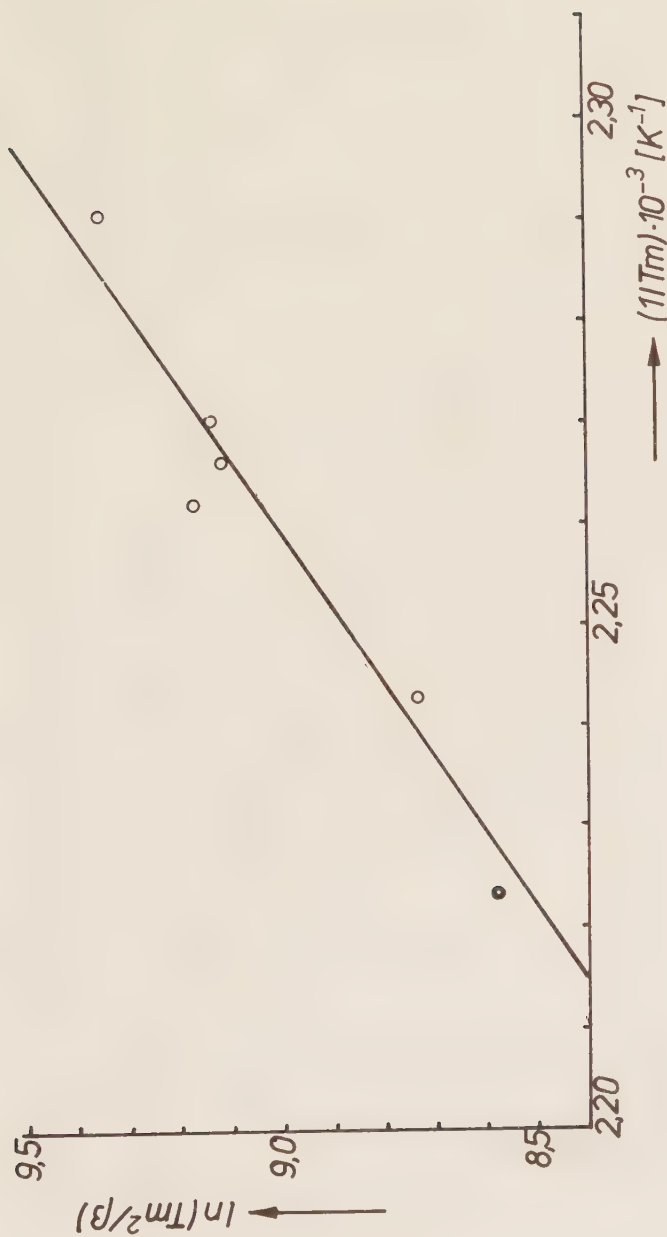


Abb. 33 Bestimmung der Adsorptionswärme aus den Desorptionsspektren nach Gleichung (10)

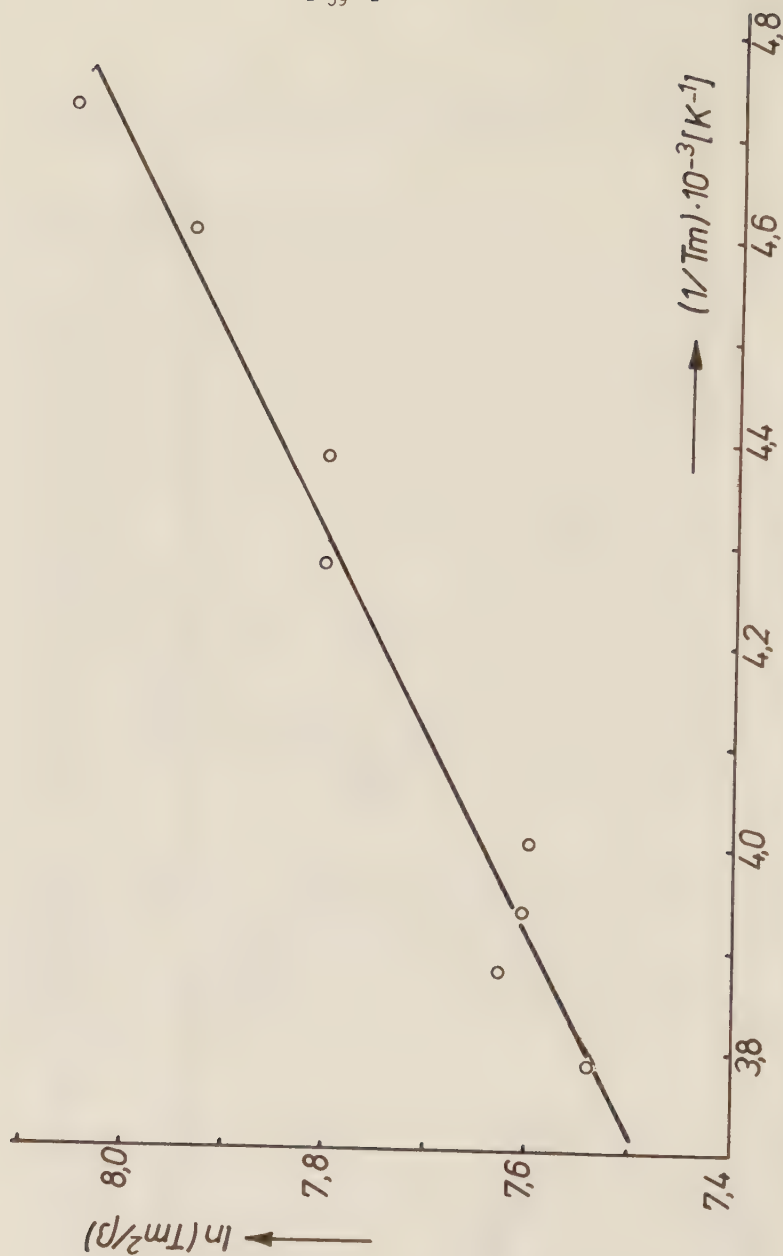


Abb. 34 Bestimmung der Absorptionswärme aus den Desorptionsspektren nach Gleichung (10)

Tabelle III

Rechentabelle zur Ermittlung der Adsorptionswärme

Versuch	T_m [K]	T_m^2 [K ²]	β [K/min]	$T_m^2 \beta$ [K min]	$\ln (T_m^2 / \beta)$	$(1/T_m) 10^{-3}$ [K ⁻¹]
9	386	149000	14	10600	9,30	2,450
14	437	208850	22	9580	9,16	2,190
15	380	144600	32,1	4510	8,41	2,640
18	442	195700	21	9320	9,13	2,270
11	428	183520	30	6120	8,60	2,330
12	446	199800	32	6250	8,73	2,243
13	450	202120	37	5470	8,58	2,223
10	438	192000	16	12000	9,35	2,290
16	421	177100	21	8400	9,07	2,580
23	441	194200	21	9240	9,11	2,266
19	442	195100	20	9755	9,18	2,262
20	450	202600	20	10140	9,24	2,221

Tabelle IV

Rechentabelle zur Ermittlung der Absorptionswärme

Versuch	T_m [K]	T_m^2 [K ²]	β [K/min]	T_m^2/β [K min]	$\ln (T_m^2/\beta)$	$(1/T_m) 10^{-3}$ [K ⁻¹]
9	212	45000	14	3220	8,066	4,73
14	234	54800	22	2488	7,809	4,280
15	258	66510	32,1	2076	7,6301	3,875
18	228	51980	21,0	2478	7,804	4,390
11	244	59600	30	1985	7,600	4,090
12	255	65000	32	2030	7,6089	3,937
13	264	69696	37	1885	7,5409	3,789
10	217	47140	16	2930	7,940	4,610

4. Zusammenfassung

Das Palladium-Wasserstoff-System wird bei 285 K, 273 K und 77 K durch Messung des elektrischen Widerstandes und mit Hilfe von Desorptionsspektren untersucht. Aus den Desorptionsspektren wurden versuchsweise auch Adsorptions- und Absorptionswärmen berechnet.

Da sowohl Gleichgewichtsdrücke als auch Belegungen gemessen wurden, können mit Hilfe der Langmuir'schen Adsorptionsisotherme für die dissoziative Adsorption monomolekulare Bedeckungen bei 285 K und 273 K bestimmt werden.

Im Bereich des Oberflächeneffektes werden bei 273 K zwei Zustände β_1 und β_2 gefunden, die auch bei 77 K im Falle des Oberflächeneffektes auftreten, jedoch wegen der schlechten Auflösung nicht zu trennen sind. Hier wird außerdem noch der β_3 -Zustand erkannt, dessen Existenz noch deutlicher hervortritt, wenn die Desorptionsspektren unter Einschluß des Volumeneffektes analysiert werden.

Der für die Adsorptionswärme aus den Desorptionsspektren erhaltene Wert von 27,0 kcal/mol steht ungefähr in Übereinstimmung mit den bisher bekannten Literaturwerten.

Die Auswertung der Desorptionspeaks, die dem Volumeneffekt zugehörig sind, führen zu so geringen Frequenzfaktoren und Aktivierungsenergien, daß es naheliegt, in diesem Fall als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt die Oberflächendiffusion des Wasserstoffs entlang der Korngrenzen im Palladiumfilm anzunehmen.

Lebenslauf

25. 10. 1941 geboren als siebentes Kind des Maschineningenieurs Michael Betz und seiner Ehefrau Emilie geb. Böhnlein.
- 1948-1952 Besuch der Volksschule in Bamberg.
- 1952-1957 Besuch der Oberrealschule in Bamberg.
- 1957-1960 Konditorlehre bei Hans Gramß, Untere Königstr. 30, 8600 Bamberg.
- Sept. 1960- Okt. 1964 Konditorgehilfe bei Firma W. Oertel, Esplanade 29/30, 2000 Hamburg.
- Okt. 1964- März 1973 Konditorgehilfe bei Firma Meta Manske, Sigmaringer Str. 22, 1000 Berlin 31.
- Januar 1965- Juni 1967 Besuch des Berliner Abendgymnasiums.
1. Juni 1967 Reifeprüfung am Berliner Abendgymnasium.
- 1.7.1967- 30.9.1967 Praktikum bei Firma Schering AG in Berlin.
- WS 1967/68 Immatrikulation an der Technischen Universität Berlin TU für das Fach Chemie mit Verfahrenstechnik.
- Oktober 1969 Diplomvorprüfung.
- März 1972 Diplomhauptprüfung.
- Mai 1972- Februar 1973 Diplomarbeit am Institut für physikalische Chemie I unter Leitung von Herrn Professor Dr. B. Rumberg.
- April 1973 Beginn der Arbeiten zur vorliegenden Dissertation am Institut für Physikalische Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg unter Leitung von Herrn Professor Dr. G. Wedler.
- ab Dez. 1974 Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109 (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990